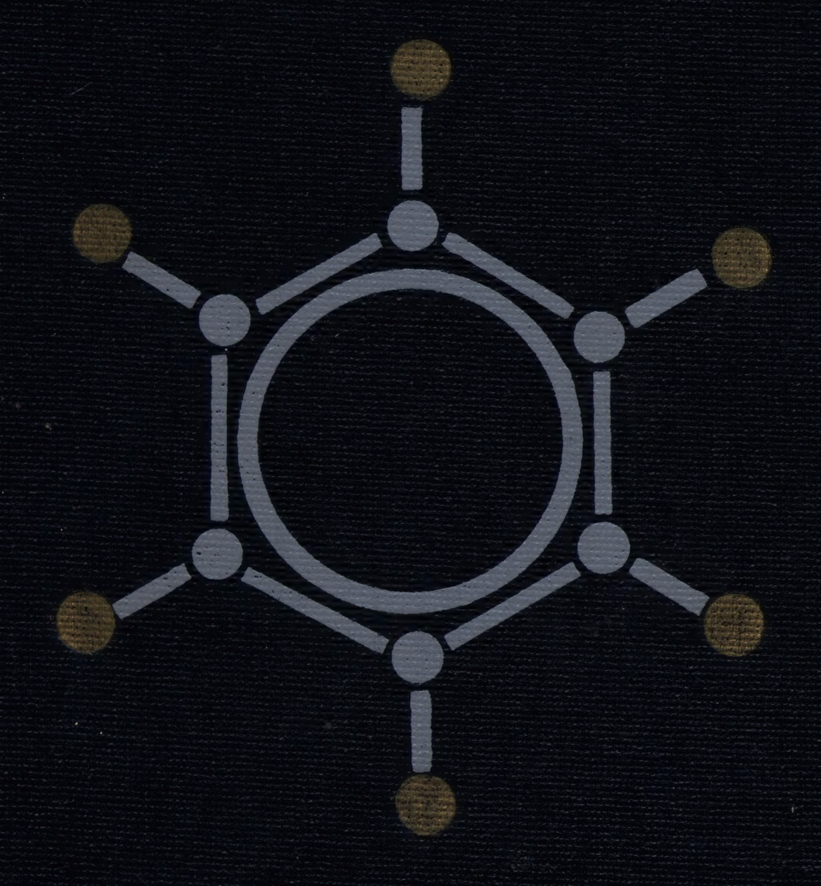
ХИМИЯ



ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕ
Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

	I	II	III	IV	V
1	H 1 1,00794(7) ВОДОРОД				
2	Li 3 6,941(2) ЛИТИЙ	Be 4 9,012182(3) БЕРИЛЛИЙ	5 B 10,811(5) БОР	6 C 12,011(1) УГЛЕРОД	7 N 14,00674(7) АЗОТ
3	Na 11 22,989768(6) НАТРИЙ	Mg 12 24,3050(6) МАГНИЙ	13 Al 26,981539(5) АЛЮМИНИЙ	14 Si 28,0855(3) КРЕМНИЙ	15 P 30,973762(4) ФОСФОР
4	K 19 39,0983(1) КАЛИЙ	Ca 20 40,078(4) КАЛЬЦИЙ	Sc 21 44,955910(9) СКАНДИЙ	Ti 22 47,88(3) ТИТАН	V 23 50,9415(1) ВАНАДИЙ
	29 Cu 63,546(3) МЕДЬ	30 Zn 65,39(2) ЦИНК	31 Ga 69,723(4) ГАЛЛИЙ	32 Ge 72,61(2) ГЕРМАНИЙ	33 As 74,92159(2) МЫШЬЯК
5	Rb 37 85,4678(3) РУБИДИЙ	Sr 38 87,62(1) СТРОНЦИЙ	Y 39 88,90585(2) ИТТРИЙ	Zr 40 91,224(2) ЦИРКОНИЙ	Nb 41 92,90638(2) НИОБИЙ
	47 Ag 107,8682(2) СЕРЕБРО	48 Cd 112,411(8) КАДМИЙ	49 In 114,82(1) ИНДИЙ	50 Sn 118,710(7) ОЛОВО	51 Sb 121,75(3) СУРЬМА
6	Cs 55 132,90543(5) ЦЕЗИЙ	Ba 56 137,327(7) БАРИЙ	La 57 – Lu 71 ★	Hf 72 178,49(2) ГАФНИЙ	Ta 73 180,9479(1) ТАНТАЛ
	79 Au 196,96654(3) ЗОЛОТО	80 Hg 200,59(3) РТУТЬ	81 Tl 204,3833(2) ТАЛЛИЙ	82 Pb 207,2(1) СВИНЕЦ	83 Bi 208,98037(3) ВИСМУТ
7	Fr 87 223,0197 ФРАНЦИЙ	Ra 88 226,0254 РАДИЙ	Ac 89 – (Lr) 103 ★★	(Ku) 104 261,11 (КУРЧАТОВИЙ)	(Ns) 105 262,114 (НИЛЬСБОРИЙ)

★ лантан

La 57 138,9055(2) ЛАНТАН	Ce 58 140,115(4) ЦЕРИЙ	Pr 59 140,90765(3) ПРАЗЕОДИМ	Nd 60 144,24(3) НЕОДИМ	Pm 61 144,9127 ПРОМЕТИЙ	Sm 62 150,36(3) САМАРИЙ	Eu 63 151,965(9) ЕВРОПИЙ	Gd 157,25(ГАДОЛИНИЙ

★★ актин

Ac 89 227,0278 АКТИНИЙ	Th 90 232,0381(1) ТОРИЙ	Pa 91 231,03588(2) ПРОТАКТИНИЙ	U 92 238,0289(1) УРАН	Np 93 237,0482 НЕПТУНИЙ	Pu 94 244,0642 ПЛУТОНИЙ	Am 95 243,0614 АМЕРИЦИЙ	Cm 247,070 КЮРИЙ

...ЛЕМЕНТОВ

	VI	VII	VIII		
		(H)	2 He 4,002602(2) ГЕЛИЙ		
N АЗОТ	8 O 15,9994(3) КИСЛОРОД	9 F 18,9984032(9) ФТОР	10 Ne 20,1797(6) НЕОН		
P ...СФОР	16 S 32,066(6) СЕРА	17 Cl 35,4527(9) ХЛОР	18 Ar 39,948(1) АРГОН	Периодический закон открыт Д.И.МЕНДЕЛЕЕВЫМ в 1869 году	
23 ...415(1)	Cr 24 51,9961(6) ХРОМ	Mn 25 54,93805(1) МАРГАНЕЦ	Fe 26 55,847(3) ЖЕЛЕЗО	Co 27 58,93320(1) КОБАЛЬТ	Ni 28 58,69(1) НИКЕЛЬ
As ...ШЬЯК	34 Se 78,96(3) СЕЛЕН	35 Br 79,904(1) БРОМ	36 Kr 83,80(1) КРИПТОН		
41 ...38(2)	Mo 42 95,94(1) МОЛИБДЕН	Tc 43 97,9072 ТЕХНЕЦИЙ	Ru 44 101,07(2) РУТЕНИЙ	Rh 45 102,90550(3) РОДИЙ	Pd 46 106,42(1) ПАЛЛАДИЙ
Sb ...УРЬМА	52 Te 127,60(3) ТЕЛЛУР	53 I 126,90447(3) ИОД	54 Xe 131,29(2) КСЕНОН		
73 ...479(1)	W 74 183,85(3) ВОЛЬФРАМ	Re 75 186,207(1) РЕНИЙ	Os 76 190,2(1) ОСМИЙ	Ir 77 192,22(3) ИРИДИЙ	Pt 78 195,08(3) ПЛАТИНА
Bi ...ИСМУТ	84 Po 208,9824 ПОЛОНИЙ	85 At 209,9871 АСТАТ	86 Rn 222,0176 РАДОН		
105 262,114 ...й)	106 263,118	107 262,12			

Li 3 — Атомный номер
6,941(2) — Относительная атомная масса
ЛИТИЙ

— s-элементы
— p-элементы
— d-элементы
— f-элементы

Относительные атомные массы приведены по Международной таблице 1985 года (в скобках указана точность последней значащей цифры).

...НОИДЫ

...d 64 ...157,25(3) ...ЛИНИЙ	Tb 65 158,92534(3) ТЕРБИЙ	Dy 66 162,50(3) ДИСПРОЗИЙ	Ho 67 164,93032(3) ГОЛЬМИЙ	Er 68 167,26(3) ЭРБИЙ	Tm 69 168,93421(3) ТУЛИЙ	Yb 70 173,04(3) ИТТЕРБИЙ	Lu 71 174,967(1) ЛЮТЕЦИЙ

...НОИДЫ

...m 96 ...247,0703 ...ий	Bk 97 247,0703 БЕРКЛИЙ	Cf 98 242,0587 КАЛИФОРНИЙ	Es 99 252,083 ЭЙНШТЕЙНИЙ	Fm 100 257,0951 ФЕРМИЙ	Md 101 258,10 МЕНДЕЛЕВИЙ	(No) 102 259,1009 (НОБЕЛИЙ)	(Lr) 103 260,105 (ЛОУРЕНСИЙ)



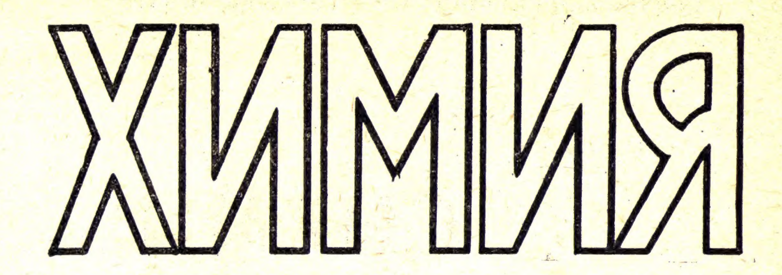
Nachschlagebücher für Grundlagenfächer

CHEMIE

Von W. Schröter, K.-H. Lautenschläger,
H. Bibrack und A. Schnabel



VEB FACHBUCHVERLAG LEIPZIG



Перевод с немецкого
канд. хим. наук В. А. Молочко, С. В. Крынкиной



МОСКВА
»ХИМИЯ«
1989

ББК 54
Х46
УДК 54(031)

Х46 Химия: Справ. изд./В. Шретер, К.-Х. Лаутеншлегер, Х. Бибрак и др.: Пер. с нем.— М.: Химия, 1989.— Пер. изд.: ГДР, 1986.— 648 с.: ил.
ISBN 5-7245-0360-3

В информативной форме представлены основные сведения по общей, неорганической и органической химии. Рассмотрены понятия о моле, строении атома, химической связи и другие теоретические положения химии. Описаны получение и свойства неорганических и органических веществ. Даны рекомендации ИЮПАК по номенклатуре химических соединений.

Для широкого круга читателей — слушателей подготовительных отделений вузов, абитуриентов, учащихся техникумов и студентов вузов, преподавателей, лаборантов, химиков-техников, рабочих химических предприятий.

Х $\frac{1701000000-067}{050(01)-89}$ 67—89 ББК 54

ISBN 5-7245-0360-3 (рус.)
ISBN 3-343-00208-9 (нем.)

Оглавление

Предисловие к русскому изданию

Предлагаемая книга является справочным руководством по общей, неорганической и органической химии. Она представляет собой перевод семнадцатого издания (1986 г.) книги «Chemie» из серии справочных книг по основным отраслям знаний, издаваемых в ГДР и получивших широкое распространение и признание читателей. Книги такого типа систематизируют учебный и справочный материал, характеризующий современное состояние данной области науки, отличаются доступной и удобной для восприятия формой изложения и адресованы широкому кругу читателей.

В настоящем руководстве по химии в первой его части на высоком научно-методическом уровне изложены основные теоретические положения, при этом большое внимание уделено таким важным проблемам, как строение атома, химическая связь, энергетика химических реакций. Во второй и третьей частях книги в строгой и краткой форме, но достаточно информативно приведен фактический материал о химических элементах, неорганических и органических соединениях, в том числе технически ценных химических продуктах.

В ходе перевода и редактирования в текст книги были внесены ряд уточнений в форме подстрочных примечаний и дополнений, отмеченных специальным знаком ⟨ ⟩. Такое корректирование текста было продиктовано необходимостью введения новейших уточненных данных (с учетом рекомендаций ИЮПАК), а также адаптацией химической терминологии к русскому языку, что должно способствовать лучшему пониманию текста советскими читателями. Кроме того, редакторы перевода сочли целесообразным провести некоторые перестановки в последовательности изложения материала и сокращения повторений с целью еще большего упорядочения книги и придания ей более строгой формы справочника.

От издательства

Из предисловия к изданию ГДР

Математика, физика и химия играют важнейшую роль на всех ступенях образования практически независимо от его профиля: в общеобразовательной и профессионально-технической, средней специальной и высшей школе, равно как и в системе повышения квалификации специалистов. Знание математики и других естественных наук, приобретенное в высшей школе, становится все более необходимым в профессиональной деятельности и, в особенности, при повышении квалификации.

Вполне очевидно, что общеобразовательные науки являются основой для практической деятельности и требуется постоянное обновление и углубление знаний. Для этой цели нами издаются серии справочных пособий по основным естественным наукам, в которых в легко усваиваемой форме и с широким охватом представлены сведения в области математики, физики, химии, электротехники и электроники, технической механики, материаловедения, пригодные как для получения разовых справок, так и для систематического использования в работе. Эти справочники в строгой форме не являются учебниками и их содержание выходит далеко за рамки привычных тематических подборок. В них излагаются многие закономерности и взаимосвязи с соответствующими пояснениями и примерами. Именно благодаря этому справочники удовлетворяют потребностям широкого круга читателей и пользуются большим спросом. Особенно полезны они специалистам, которые проходят курс заочного или вечернего обучения или иной вид повышения квалификации. Использование предлагаемых справочников особенно можно рекомендовать тем юношам, которые хотят возобновить обучение после службы в Вооруженных силах.

Справочник «Химия» включает основные разделы общей, неорганической и органической химии, а также разделы по номенклатуре неорганических и органических соединений.

Для читателей, которые получили химическое образование много лет назад, справочник дает возможность при небольших затратах времени ознакомиться с современными научными понятиями, в частности, с модельными представлениями о строении атома и химической связи. Способ подачи информации учитывает также более старые представления, еще распространенные в литературе. Это относится к ионной теории Аррениуса и модели атома Бора. Такой прием позволяет молодым читателям ознакомиться с ранее принятыми научными трактовками того или иного вопроса, а старшим читателям дает возможность сопоставить свои знания и установить связи с современными представлениями.

Авторы и издательство предлагают справочник большому кругу читателей. Он может быть полезен студентам вузов и техникумов, преподавателям высшей школы, для которых химия является непрофилирующим предметом, работникам химической промышленности.

Авторы и издательство

А. Общая химия

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ

1.1. ПРЕДМЕТ ХИМИИ

Химия — одна из важнейших и обширных областей естествознания.

Химия — наука о веществах, их свойствах, строении и взаимных превращениях.

Предмет химии — химические элементы и их соединения, а также закономерности, которым подчиняются различные химические реакции.

Химические реакции — это процессы образования из простых по составу веществ более сложных, переход одних сложных веществ в другие и разложение сложных веществ на более простые по составу вещества. Химия изучает и описывает эти процессы как в макромасштабе, на уровне макроколичеств веществ, так и в микромасштабе, на атомно-молекулярном уровне. Внешние проявления химических процессов, протекающих в макромасштабе, нельзя непосредственно перенести на микроуровень взаимодействия веществ и однозначно их интерпретировать, однако такие переходы возможны при правильном использовании специальных химических законов, присущих только микрообласти (атомам, молекулам, ионам, взятым в единичных количествах). Все это способствует развитию наших представлений о природе, поскольку научная истина всегда относительна и лишь все более может приближаться к бесконечной в познании абсолютной истине. Предмет химии неисчерпаем, как неисчерпаема природа в своих проявлениях.

Современная химия — настолько обширная область естествознания, что многие ее разделы по существу представляют собой самостоятельные, хотя и тесно взаимосвязанные научные дисциплины. По признаку изучаемых объектов (веществ) химию принято делить на *неорганическую* и *органическую.* Объяснением сущности химических явлений и установлением их общих закономерностей на основе физических принципов и экспериментальных данных занимается *физическая химия*, включающая квантовую химию, электрохимию, химическую термодинамику, химическую кинетику. Самостоятельными разделами являются также *аналитическая* и *коллоидная химия.*

Технологические основы современных производств излагает *химическая технология* — наука об экономичных методах и средствах промышленной химической переработки готовых природных материалов и искусственного получения химических продуктов, не встречающихся в окружающей природе.

Сочетание химии с другими смежными естественными науками представляют собой *биохимия*, *биоорганическая химия*, *геохимия*, *радиационная химия*, *фотохимия* и др.

1.2. ВЕЩЕСТВА В ХИМИИ

В соответствии с классическими научными воззрениями различаются две физические формы существования материи — вещество и поле.

Вещества — это различные виды движущейся материи, обладающей массой покоя.

Вещество состоит из частиц, масса покоя которых не равна нулю; все вещества корпускулярны.

Поле характеризуется непрерывностью, известны электромагнитное и гравитационное поля, поле ядерных сил, волновые поля различных элементарных частиц.

Современное естествознание нивелирует различие между веществом и полем, считая, что и вещества, и поля состоят из различных частиц, обладающих корпускулярно-волновой (двойственной) природой. Выявление тесной взаимосвязи между полем и веществом привело к углублению наших представлений о единстве всех форм и структуры материального мира.

Однородное вещество характеризуется *плотностью* — отношением массы вещества к его объему:

$$\rho = m/V$$

где ρ, m и V — соответственно плотность, масса и объем вещества.

Физические поля такой плотностью не обладают.

Число веществ в принципе неограниченно велико; к известному числу веществ все время добавляются новые вещества, как открываемые в природе, так и синтезируемые искусственно.

Каждому веществу присущ набор специфических свойств — объективных характеристик, которые определяют индивидуальность конкретного вещества и тем самым позволяют отличить его от всех других веществ. К наиболее характерным физико-химическим свойствам относятся константы — плотность, температура плавления, температура кипения, термодинамические характеристики, параметры кристаллической структуры. К основным характеристикам вещества принадлежат его химические свойства.

Все химические вещества в принципе могут существовать в трех *агрегатных состояниях* — твердом, жидком и газообразном. Так, лед, жидкая вода и водяной пар — это твердое, жидкое и газообразное состояния одного и того же химического вещества — воды H_2O. Твердая, жидкая и газообразная формы не являются индивидуальными характеристиками веществ, а соответствуют лишь различным, зависящим от внешних физических условий состояниям существования химических веществ. Поэтому нельзя приписывать воде только признак жидкости, кислороду — признак газа, а хлориду натрия — признак твердого состояния. Каждое из этих (и всех других веществ) при изменении условий может перейти в любое другое из трех агрегатных состояний.

При переходе от идеальных моделей твердого, жидкого и газообразного состояний к реальным состояниям вещества обнаруживается несколько пограничных промежуточных типов, общеизвестными из которых являются *аморфное* (стеклообразное) состояние, состояние *жидкого кристалла* и *высокоэластичное* (полимерное) состояние. В связи с этим часто пользуются более широким понятием *фаза* (см. 1.4).

В физике рассматривается четвертое агрегатное состояние вещества — *плазма*, частично или полностью ионизированное состояние, в котором плотность положительных и отрицательных зарядов одинакова (плазма электронейтральна). В состоянии плазмы находится подавляющая часть Вселенной.

Кристалл — твердое вещество, имеющее естественную внешнюю форму правильных симметричных многогранников, основанную на его внутренней структуре, т. е. на одном из нескольких определенных регулярных расположений составляющих вещество частиц (атомов, молекул, ионов). *Кристаллическая структура*, будучи индивидуальной для каждого вещества, относится к основным физико-химическим свойствам. Составляющие данное твердое вещество частицы образуют *кристаллическую решетку*. Если кристаллические решетки стереометрически (пространственно) одинаковы или сходны (имеют одинаковую симметрию), то геометрическое различие между ними заключается, в частности, в разных расстояниях между частицами, занимающими узлы решетки. Сами расстояния между частицами называются *параметрами решетки*. Параметры решетки, а также углы геометрических многогранников определяются физическими методами структурного анализа, например методами рентгеновского структурного анализа.

Часто твердые вещества образуют (в зависимости от условий) более чем одну форму кристаллической решетки; такие формы называются *полиморфными модификациями*.

Примеры. Среди простых веществ известны ромбическая и моноклинная сера (см. 16.4), графит и алмаз, которые являются гексагональной и кубической модификациями углерода (см. 14.2), среди сложных веществ — кварц, тридимит и кристобалит представляют собой различные модификации диоксида кремния (см. 14.5).

1.3. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Процессы, протекающие в химическом веществе или в смесях различных веществ, представляют собой *химические реакции*.

При протекании химических реакций всегда образуются новые вещества.

Химические реакции выявляют и характеризуют химические свойства данного вещества.

Исходные вещества, взятые для проведения химической реакции, называются *реагентами*, а новые вещества, образующиеся в результате химической реакции, — *продуктами* реакции. В общем виде химическая реакция изображается так (подробнее см. 1.9):

$$\text{Реагенты} \longrightarrow \text{Продукты реакции}$$

Пример. При нагревании магния (серебристо-белый металл) в молекулярном кислороде (бесцветный газ) образуется оксид магния (белый порошок):

$$2Mg + O_2 = 2MgO$$

Химические реакции всегда сопровождаются физическими эффектами: поглощением и выделением энергии, например в виде теплопередачи, изменением агрегатного состояния реагентов, изменением окраски реакционной смеси и др. Именно по этим физическим эффектам часто судят о протекании химических реакций.

Химические процессы, протекающие в веществе, отличаются и от физических процессов, и от ядерных превращений. В физических процессах

участвующие вещества сохраняют неизменными свои свойства, но могут изменять внешнюю форму или агрегатное состояние.

Примеры наиболее распространенных физических процессов:

обработка резанием (строгание, точение, фрезерование, пиление и др.);

бесстружковая обработка (прессование, изгибание, волочение, вытягивание и др.);

дробление (размалывание, пульверизация и др.);

смешивание (перемешивание, совместное сплавление, растворение и др.);

разделение (декантация, фильтрование, центрифугирование, дистилляция и др.);

изменение агрегатного состояния (плавление и отвердевание, испарение или кипение и конденсация, сублимация и десублимация).

В **химических процессах** (химических реакциях) получаются новые вещества с отличными от реагентов свойствами, но никогда не образуются атомы новых элементов. В атомах же участвующих в реакции элементов обязательно происходят видоизменения электронной оболочки (см. 4.5).

В **ядерных реакциях** происходят изменения в атомных ядрах (см. 4.3) всех участвующих элементов, что приводит к образованию атомов новых элементов.

С помощью химических реакций можно получать практически важные вещества, которые в природе находятся в ограниченных количествах, например азотные удобрения, либо вообще не встречаются по каким-либо причинам, например сульфамиды и другие синтетические лекарственные препараты, полиэтилен и другие пластмассы. Химия позволяет синтезировать новые, неизвестные природе вещества, необходимые для жизнедеятельности человека. Вместе с тем интенсивное химическое воздействие на окружающую среду и на протекающие природные процессы может привести к нарушению установившихся естественных химических циклов, что делает актуальной экологическую проблему (загрязнение окружающей среды) и усложняет задачу рационального использования природных ресурсов и сохранения естественной среды обитания на Земле.

1.4. ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА И СМЕСИ ВЕЩЕСТВ

Индивидуальное чистое вещество обладает определенным набором характеристических свойств. От чистых веществ следует отличать *смеси веществ*, которые могут состоять из двух или большего числа чистых веществ, сохраняющих присущие им свойства.

Смеси веществ делятся на *гомогенные* (однородные) и *гетерогенные* (неоднородные). В табл. 1 приведены различные примеры возможных смесей веществ в разных агрегатных состояниях.

В **гомогенных смесях** составные части нельзя обнаружить ни визуально, ни с помощью оптических приборов, поскольку вещества находятся в раздробленном состоянии на микроуровне. Гомогенными смесями являются смеси любых газов и истинные растворы (см. 1.11), а также смеси некоторых жидкостей и твердых веществ, например сплавы.

В **гетерогенных смесях** либо визуально, либо с помощью оптических приборов можно различить области (агрегаты) разных веществ, разграниченные поверхностью раздела; каждая из этих областей внутри себя гомогенна. Такие области называются *фазой.*

Гомогенная смесь состоит из одной фазы, гетерогенная смесь состоит из двух или большего числа фаз.

Таблица 1. Смеси веществ

Агрегатное состояние составных частей (до образования смеси)	Гомогенная смесь (гомогенная система)	Гетерогенная смесь (гетерогенная система)
Твердое — твердое	Твердые растворы, сплавы, например латунь, бронза	Горные породы, например гранит, минералосодержащие руды и др.
Твердое — жидкое	Жидкие растворы, например водные растворы солей	А. Твердое в жидком — суспензии или взвеси, например частицы глины в воде, коллоидные растворы Б. Жидкое в твердом — жидкость в пористых телах, например почвы, грунты
Твердое — газообразное	Хемосорбированный водород в платине, палладии, сталях	А. Твердое в газообразном — порошки, аэрозоли, в том числе дым, пыль, смог Б. Газообразное в твердом — пористые материалы, например кирпич, пемза
Жидкое — жидкое	Жидкие растворы, например уксус — раствор уксусной кислоты в воде	Двух- и многослойные жидкие системы, эмульсии, например молоко — капли жидкого жира в воде
Жидкое — газообразное	Жидкие растворы, например раствор диоксида углерода в воде	А. Жидкое в газообразном — аэрозоли жидкости в газе, в том числе туманы Б. Газообразное в жидком — пены, например мыльная пена
Газообразное — газообразное	Газовые растворы (смеси любых количеств и любого числа газов)	Гетерогенная система невозможна

Гетерогенные смеси, в которых одна фаза в виде отдельных частиц распределена в другой, называются *дисперсными системами* (см. 1.11). В таких системах различают *дисперсионную среду* (распределяющую среду) и *дисперсную фазу* (раздробленное в дисперсионной среде вещество).

С помощью физических методов разделения можно провести разделение смесей на их составные части, т. е. на чистые вещества. В табл. 2 приведен обзор известных физических методов разделения смесей веществ, используемых в химии и химической технологии.

Чистыми веществами называются вещества, которые при проведении физических методов не разделяются на два или более других веществ и не изменяют своих физических свойств.

В природе не существует абсолютно чистых веществ. Например, так называемый особо чистый алюминий все еще содержит 0,001 % примесей других веществ. Таким образом, абсолютно чистое вещество — это абстракция. Правда, когда речь идет о каком-либо веществе, то химия пользуется этой абстракцией, т. е. считает, что вещество истинно чистое, хотя практически берется вещество с некоторым содержанием примесей. Конечно, химик должен стремиться использовать в своей практике по возможности чистые вещества, содержащие минимальное количество примесей. Следует учитывать,

Таблица 2. Важнейшие физические методы разделения смесей веществ

Агрегатное состояние составных частей смеси	Физическое свойство, используемое для разделения	Метод разделения
Твердое — твердое	Плотность	Отстаивание, седиментация
	Смачиваемость	Флотация, пенная флотация
	Размер частиц	Просеивание
	Растворимость	Экстракция, выщелачивание
	Магнетизм	Магнитная сепарация
Твердое — жидкое	Плотность	Седиментация, декантация (сливание жидкости с осадка), центрифугирование
	Температура кипения жидкости	Выпаривание, дистилляция, осушка
	Размер частиц	Фильтрование
	Растворимость твердого вещества	Кристаллизация
Твердое — газообразное	Плотность	Седиментация, центробежная сепарация
	Размер частиц	Фильтрование
	Электрический заряд твердых частиц	Электрофильтрование
Жидкое — жидкое	Плотность	Отстаивание (в делительной воронке, в маслоотделителе), центрифугирование
	Температура кипения	Дистилляция
	Растворимость	Экстракция
Жидкое — газообразное	Плотность	Седиментация, центробежная сепарация
	Растворимость газа	Отгонка газа (путем повышения температуры), промывание с помощью другой жидкости
Газообразное — газообразное	Температура конденсации	Конденсация
	Абсорбируемость	Абсорбция (поглощение объемом сорбента)
	Адсорбируемость	Адсорбция (поглощение поверхностью сорбента)
	Размер частиц	Диффузия
	Масса	Центрифугирование

что даже незначительное содержание примесей может существенно изменить химические свойства вещества.

Химическая промышленность выпускает реактивы различной степени чистоты, так что у химика всегда имеется выбор в зависимости от цели использования реактива. Так, для приготовления охлаждающих смесей целесообразно применять технический (невысокой степени очистки) хлорид натрия, тогда как для изучения химических свойств NaCl следует взять химически чистый реактив.

1.5. ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ ВЕЩЕСТВА. СИНТЕЗ И АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВ

Среди чистых веществ принято различать простые и сложные вещества. **Простые вещества** состоят из атомов одного вида элемента, т. е. они одноэлементны. **Сложные вещества** состоят из атомов разных элементов, т. е. они многоэлементны.

Примеры. Простые вещества: молекулярные азот N_2, водород H_2, хлор Cl_2, натрий Na состоят из элементов одного вида — соответственно азота N, водорода H, хлора Cl и натрия Na. Сложные вещества: аммиак NH_3 включает элементы азот N и водород H, хлорид натрия NaCl — элементы натрий Na и хлор Cl.

Простые вещества следует отличать от понятий «атом» и «химический элемент» (см. 1.6). Простые вещества представляют собой формы существования элементов в свободном виде; каждому элементу соответствует, как правило, несколько простых веществ (*аллотропных форм*), которые могут различаться по составу, например атомный кислород O, кислород O_2 и озон O_3, или по кристаллической решетке, например алмаз и графит для элемента углерод C. Очевидно, что простые вещества могут быть одно- и многоатомными.

Сложные вещества иначе называются *химическими соединениями*. Этот термин означает, что вещества могут быть получены с помощью химических реакций соединения из простых веществ — *химического синтеза* или разделены на элементы в свободном виде (простые вещества) с помощью химических реакций разложения — *химического анализа*.

Примеры.

$$2Hg + O_2 = 2HgO$$

простые вещества — химическое соединение

$$2HgO = 2Hg + O_2$$

химическое соединение — простые вещества

Простые вещества представляют собой конечные формы химического разложения сложных веществ *. Сложные вещества, образующиеся из простых веществ, не сохраняют химические свойства составляющих веществ.

Пример. Хлорид натрия NaCl обладает набором собственных свойств и не реагирует интенсивно с водой, как простое вещество натрий Na, и не является ядовитым, как простое вещество хлор Cl_2.

Различия между смесями веществ и сложными веществами указаны в табл. 3.

Суммируя все сказанное выше, можно записать:

$$\text{Простые вещества} \underset{\text{Анализ}}{\overset{\text{Синтез}}{\rightleftarrows}} \text{Сложные вещества}$$

(Элементы в свободном виде) — (Химические соединения)

Таким образом, если простые вещества участвуют в химической реакции как реагенты, то они всегда будут переведены в сложные вещества. При этом масса образующегося химического соединения будет всегда больше, чем

* Согласно представлениям о химической связи все вещества являются соединениями, поскольку содержат химически связанные между собой атомы элементов и в результате анализа могут быть разделены на составляющие их атомы одного (для простых веществ) или нескольких элементов (для сложных веществ). Так, воду H_2O можно разложить на H_2 и O_2, а молекулы H_2 и O_2, в свою очередь, на атомы H и O — *Прим. ред.*

Таблица. 3. Различия между смесями веществ и сложными веществами

Смесь	Сложное вещество
Образуется с помощью физического процесса (смешивание чистых веществ)	Образуется с помощью химической реакции (синтез из простых веществ)
Свойства чистых веществ (простых и сложных), из которых составлена смесь, остаются неизменными	Свойства простых веществ, из которых получено сложное вещество, в последнем не сохраняются
Чистые вещества (простые и сложные) могут находиться в смеси в любом массовом отношении	Элементы, входящие в состав сложного вещества, всегда находятся в определенном массовом отношении (см. 2.4)
Может быть разделена на составные части (чистые вещества) с помощью физических методов	Может быть разложено на составные части (элементы в виде простых веществ) только с помощью химической реакции (анализ)

масса исходного элемента в свободном виде, так как к последней добавляется как минимум масса другого элемента.

Примеры:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3; \qquad Cu + S = CuS$$

Если во второй реакции взять 63,55 г меди Cu, то масса продукта — сульфида меди(II) CuS окажется равной 79,55 г, поскольку к 63,55 г Cu добавляется 16,00 г второго реагента — серы S.

В настоящее время понятия «синтез» и «анализ» химических веществ используются в более широком смысле. К *синтезу* относят любой химический процесс, который приводит к получению необходимого вещества и при этом существует возможность его выделения из реакционной смеси. *Анализом* считается любой химический процесс, позволяющий определить качественный и количественный состав вещества или смеси веществ, т. е. установить, из каких элементов составлено данное вещество и каково содержание каждого элемента в этом веществе. Соответственно различают *качественный* и *количественный анализ* — две составные части одной из химических наук — аналитической химии.

1.6. АТОМЫ И ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДЕ

Атомы — это мельчайшие *химические* частицы, являющиеся пределом химического разложения любого вещества. Простое вещество (если оно не является одноатомным, как, например, гелий He) разлагается на атомы одного вида, сложное вещество — на атомы разных видов.

Атомы неделимы химическим путем.

Масса атомов разных видов составляет порядка 10^{-24} — 10^{-22} г, размеры (диаметр) атомов колеблются в пределах $1 \cdot 10^{-10}$ — $5 \cdot 10^{-10}$ м, поэтому атомы считаются *мельчайшими* химическими частицами.

Атомы одного вида являются атомами одного химического элемента, атомы разных видов — атомами разных химических элементов. К важнейшему свойству и главному отличительному признаку атома каждого элемента относится положительный заряд его ядра.

Химический элемент — это вид атомов с определенным положительным зарядом ядра.

Все химические элементы указаны в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева; каждому элементу отвечает свой порядковый (атомный) номер в Периодической системе. Значение порядкового номера элемента и значение заряда ядра атома того же элемента совпадают, отсюда

химический элемент — это совокупность атомов с одинаковым порядковым номером.

Все химические элементы по их свойствам, т. е. свойствам свободных атомов и свойствам образуемых элементами простых и сложных веществ, делят на *металлические* и *неметаллические* элементы. Условно к **неметаллам** относят элементы He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, F, Cl, Br, I, At, O, S, Se, Te, N, P, As, C, Si, B и H, а остальные элементы считаются **металлами** (подробнее см. 5.5).

Не следует путать понятия «химический элемент» и «простое вещество». Элемент это не вещество, а определенный вид атомов, которые могут образовывать вещество — простое (из атомов одного элемента) и сложное (из атомов разных элементов).

Пример. Элемент Na входит в состав простого вещества натрий Na; это вещество может находиться в твердом состоянии в виде металла, в котором атомы расположены в узлах кристаллической решетки, или в газообразном состоянии (выше 1159 K, или 886 °C) в виде некоторого числа несвязанных между собой атомов натрия. Кроме того, элемент натрий в виде ионов Na^+ входит как составная часть во многие сложные вещества, включающие заряженные атомы других элементов; так, сульфат натрия Na_2SO_4 состоит из атомов натрия Na, серы S и кислорода O.

В Периодической системе химических элементов на сегодняшний день имеется 109 элементов с порядковыми номерами от 1 (элемент водород H) до 109 (элемент 109). Из них в природе найдено 88 элементов; такие элементы, как технеций Tc, прометий Pm, астат At и франций Fr с порядковыми номерами 43, 61, 85, 87 и все элементы, следующие за ураном U (порядковый номер 92), впервые получены искусственно. Некоторые из них в исчезающе малых количествах обнаружены в природе. Названия всех химических элементов приведены в алфавитном порядке в Приложении 1.

Распространенность химических элементов в природе весьма различна. Существуют много способов оценки распространенности химических элементов на Земле, точнее, в земной оболочке.

За земную оболочку принимается литосфера (твердая земная кора, распространяющаяся на глубину до 17 км), гидросфера (вода морей и океанов) и атмосфера (воздушная оболочка, распространяющаяся на высоту до 15 км).

На рис. 1 показана распространенность химических элементов в земной оболочке, отвечающая их массовому содержанию, а в табл. 4 и 5 указано содержание химических элементов в литосфере и гидросфере Земли.

Таблица 4. Распространенность химических элементов в литосфере Земли

Номер (№) показывает, какое место по распространенности занимает данный элемент

№	Элемент	Содержание, г на 1 т земной коры	№	Элемент	Содержание, г на 1 т земной коры
1	Кислород	466 000	48	Бериллий	
2	Кремний	277 200	49	Германий	
3	Алюминий	81 300	50	Мышьяк	} 2
4	Железо	50 000	51	Тантал	
5	Кальций	36 300	52	Уран	
6	Натрий	28 300	53	Вольфрам	
7	Калий	25 900	54	Гольмий	
8	Магний	20 900	55	Европий	} 1
9	Титан	4400	56	Молибден	
10	Водород	1400	57	Таллий	
11	Фосфор	1180	58	Цезий	
12	Марганец	1000	59	Тербий	0,9
13	Фтор	700	60	Лютеций	0,8
14	Сера	520	61	Ртуть	0,5
15	Стронций	450	62	Иод	0,3
16	Барий	400	63	Висмут	
17	Углерод	320	64	Кадмий	} 0,2
18	Хлор	} 200	65	Сурьма	
19	Хром		66	Тулий	
20	Цирконий	160	67	Индий	} 0,1
21	Рубидий	120	68	Серебро	
22	Ванадий	110	69	Селен	0,09
23	Никель	80	70	Аргон	0,04
24	Цинк	65	71	Палладий	0,01
25	Азот	} 46	72	Золото	
26	Церий		73	Неон	} 0,005
27	Медь	45	74	Платина	
28	Иттрий	40	75	Гелий	0,003
29	Литий	30	76	Теллур	0,002
30	Неодим	} 24	77	Иридий	
31	Ниобий		78	Осмий	
32	Кобальт	23	79	Рений	} 0,001
33	Лантан	18	80	Родий	
34	Галлий	} 15	81	Рутений	
35	Свинец		82	Криптон	$2 \cdot 10^{-4}$
36	Торий	10	83	Ксенон	$3 \cdot 10^{-5}$
37	Самарий	7	84	Радий	$1 \cdot 10^{-6}$
38	Гадолиний	} 6	85	Протактиний	$9 \cdot 10^{-7}$
39	Празеодим		86	Актиний	$6 \cdot 10^{-8}$
40	Гафний		87	Полоний	$2 \cdot 10^{-10}$
41	Диспрозий	} 5	88	Радон	$6 \cdot 10^{-12}$
42	Скандий		89	Нептуний	$4 \cdot 10^{-14}$
43	Бор		90	Плутоний	$2 \cdot 10^{-15}$
44	Бром		91	Франций	$1 \cdot 10^{-17}$
45	Иттербий	} 3	92	Прометий	
46	Олово		93	Технеций	} $< 1 \cdot 10^{-19}$
47	Эрбий		94	Астат	

Таблица 5. Распространенность химических элементов в гидросфере Земли (в воде морей и океанов)

Номер (№) показывает, какое место по распространенности занимает данный элемент

№	Элемент	Содержание, г на 1 м³ воды
1	Кислород	856 000
2	Водород	107 800
3	Хлор	19 870
4	Натрий	11 050
5	Магний	1326
6	Сера	928
7	Калий	416
8	Бром	68
9	Углерод	28
10	Стронций	8,5
11	Бор	4,5
12	Кальций	4,2
13	Фтор	1,4
14	Кремний	1,0
15	Азот	} 0,5
16	Аргон	
17	Литий	0,2
18	Рубидий	0,1
19	Фосфор	0,07
20	Иод	0,06
21	Барий	0,03
22	Молибден	0,01
23	Алюминий	} 0,005
24	Цинк	
25	Железо	} 0,003
26	Медь	
27	Уран	
28	Ванадий	} 0,002
29	Марганец	
30	Мышьяк	
31	Никель	
32	Титан	0,001
33	Хром	$6 \cdot 10^{-4}$
34	Селен	} $5 \cdot 10^{-4}$
35	Цезий	
36	Криптон	} $2 \cdot 10^{-4}$
37	Сурьма	
38	Вольфрам	} $1 \cdot 10^{-4}$
39	Неон	
40	Серебро	
41	Кобальт	$8 \cdot 10^{-5}$
42	Германий	$6 \cdot 10^{-5}$

№	Элемент	Содержание, г на 1 м³ воды
43	Золото	} $5 \cdot 10^{-5}$
44	Кадмий	
45	Ртуть	
46	Галлий	} $3 \cdot 10^{-5}$
47	Свинец	
48	Висмут	} $2 \cdot 10^{-5}$
49	Тантал	
50	Иттрий	} $1 \cdot 10^{-5}$
51	Олово	
52	Гелий	$7 \cdot 10^{-6}$
53	Ксенон	$5 \cdot 10^{-6}$
54	Лантан	} $3 \cdot 10^{-6}$
55	Неодим	
56	Цирконий	
57	Скандий	$2 \cdot 10^{-6}$
58	Ниобий	} $1 \cdot 10^{-6}$
59	Рений	
60	Таллий	
61	Церий	
62	Диспрозий	} $9 \cdot 10^{-7}$
63	Эрбий	
64	Иттербий	$8 \cdot 10^{-7}$
65	Гадолиний	} $7 \cdot 10^{-7}$
66	Рутений	
67	Бериллий	} $6 \cdot 10^{-7}$
68	Празеодим	
69	Самарий	$5 \cdot 10^{-7}$
70	Гольмий	} $2 \cdot 10^{-7}$
71	Тулий	
72	Европий	} $1 \cdot 10^{-7}$
73	Индий	
74	Тербий	
75	Торий	$4 \cdot 10^{-8}$
76	Радий	$1 \cdot 10^{-10}$
77	Полоний	$2 \cdot 10^{-14}$
78	Радон	$6 \cdot 10^{-16}$
79	Протактиний	$2 \cdot 10^{-19}$
80	Прометий	$< 1 \cdot 10^{-19}$

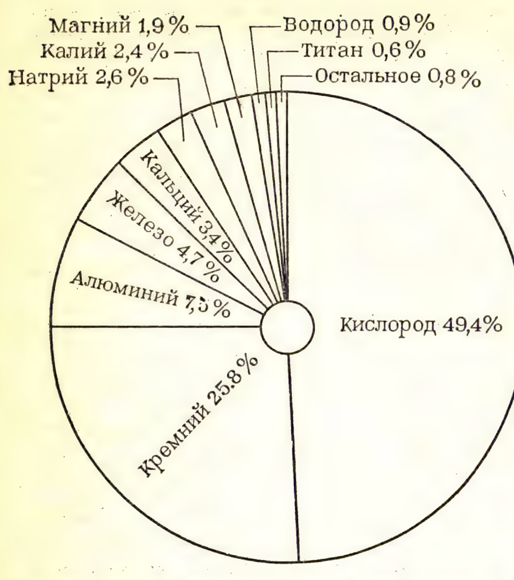


Рис. 1. Распространенность химических элементов в земной оболочке.

Числа отвечают массовому содержанию элементов (в %)

Из химических элементов наиболее распространены в земной оболочке кислород и кремний. Эти элементы вместе с элементами алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний, водород и титан составляют более 99 % массы земной оболочки, так что на остальные элементы приходится менее 1 %. В морской воде, помимо кислорода и водорода — составных частей самой воды, высокое содержание имеют такие элементы, как хлор, натрий, магний, сера, калий, бром и углерод.

1.7. МОЛЕКУЛЫ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Химические соединения, состоящие из атомов не менее двух элементов, имеют в качестве наименьших составных частей **молекулы** — электрически нейтральные группы атомов, или **ионы** — электрически заряженные атомы или группы атомов.

Из молекул составлены ковалентные соединения, обычно легколетучие.

П р и м е р. Молекулы воды H_2O, аммиака NH_3, диоксида углерода CO_2 построены из атомов различных неметаллических элементов (см. 1.6), соединенных между собой ковалентными связями. Так, молекула воды H_2O составлена из двух атомов водорода H и одного атома кислорода O, причем атом кислорода образует отдельные ковалентные связи с каждым атомом водорода.

Молекула — это наименьшая частица химического соединения, обладающая его химическими свойствами.

Это определение молекулы действительно только при учете следующих двух ограничений. Во-первых, в форме молекул могут быть не только соединения, но и простые вещества. Молекулы химического соединения, т. е. сложного вещества, многоэлементны (H_2O, NH_3, CO_2, H_2SO_4), молекулы простых веществ — одноэлементны (H_2, O_2, N_2, Cl_2, S_8, P_4 и др.). Поэтому в приведенном выше определении молекулы речь идет о многоэлементных молекулах.

Если в химической реакции образуются простые вещества, то в первый момент возникновения эти вещества одноатомны (H, O, Cl). Их называют простыми веществами *in statu nascendi* (лат., в момент возникновения) или атомными простыми веществами;

например атомный водород. Атомные простые вещества чрезвычайно химически активны, и поэтому, если нет другого реагента, в доли секунды они объединяются в многоатомные молекулы и образуют молекулярные простые вещества (H_2, O_2, Cl_2), обладающие меньшей реакционной способностью.

Во-вторых, большинство химических сложных веществ состоит не из молекул, а из ионов. Ионными соединениями являются все соли, а также солеобразные соединения (см. 6.10). Составными частями таких соединений являются одноэлементные или многоэлементные ионы, соединенные между собой (в кристаллической решетке) ионной связью.

Примеры. Хлорид натрия NaCl состоит из ионов Na^+ и Cl^-, пероксид натрия Na_2O_2 состоит из ионов Na^+ и O_2^{2-}, сульфат меди (II) $CuSO_4$ состоит из ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-}.

Ионные соединения не содержат молекул.

Химические свойства ионных соединений определяются одновременно обоими видами ионов (положительными ионами, или *катионами* и отрицательными ионами, или *анионами*), а следовательно, сочетанием ионов, передаваемым формулами, например, NaCl, Na_2O_2, $CuSO_4$ (хотя молекулы такого состава в этих твердых веществах не содержатся). Для некоторых из таких веществ в газообразном состоянии можно получить отдельные частицы того же состава, что и в твердом состоянии; они называются *ионными парами* и для отличия от ковалентных молекул изображаются с зарядами ионов, например $(Na^+)(Cl^-)$.

1.8. СИМВОЛЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Символы химических элементов являются интернациональными обозначениями элементов, они повсеместно приняты и помещены в Периодическую систему элементов Д. И. Менделеева. Современные символы химических элементов ввел шведский химик Берцелиус (1813 г.).

Символ химического элемента, определяемый его латинским названием и индивидуальный для каждого элемента, состоит реже из одной или чаще из двух латинских букв, причем первая буква — прописная, а вторая — строчная.

Первая буква символа соответствует первой букве латинского названия элемента, а за вторую букву символа берется вторая (или какая-нибудь другая) буква названия.

Примеры.

Сера, лат. sulfur — символ S
Калий, лат. kalium — символ K
Хлор, лат. chlorum — символ Cl
Натрий, лат. natrium — символ Na
Серебро, лат. argentum — символ Ag

Полный список латинских названий элементов и их символов приведен в Приложении 1.

Символы химических элементов используются для построения химических формул (см. 1.9). Символ химического элемента указывает не только, о каком элементе идет речь, но также означает один атом этого элемента (на микроуровне) или один моль атомного простого вещества (на макроуровне).

П р и м е р. Запись уравнения реакции

$$Fe + S = FeS$$

показывает, что каждый атом Fe реагирует с одним атомом S, а один моль железа реагирует с одним молем серы.

1.9. ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ ВЕЩЕСТВ

Каждое вещество обозначается присущей только ему химической формулой.

Химическая формула — это изображение качественного и количественного состава вещества при помощи символов химических элементов, а также числовых, буквенных и других знаков. Так же, как и символы элементов, химические формулы имеют интернациональные изображения.

Химическая формула дает следующую информацию: какие элементы входят в состав вещества и какое соотношение атомов этих элементов и, следовательно, какой состав молекулы для ковалентных соединений или состав и соотношение ионов в кристаллической решетке для ионных соединений.

П р и м е р. Формула H_2O показывает, что вода (ковалентное вещество) включает элементы водород H и кислород O в соотношении их атомов 2 : 1, а формула Na_2SO_4 — сульфат натрия (ионное вещество) включает элементы натрий Na, серу, S и кислород O в соотношении их атомов 2 : 1 : 4 или в соотношении ионов Na^+ и SO_4^{2-}, равном 2 : 1. Соотношение для ионов наблюдается не только для вещества в твердом состоянии, но и в разбавленном водном растворе, где Na_2SO_4 электролитически диссоциирует на катионы Na^+ и анионы SO_4^{2-} в соотношении 2 : 1 (см. 7.2).

Химические формулы вида H_2O, Na_2SO_4, C_2H_6 называются *суммарными* формулами. Число атомов каждого элемента в формуле указывается нижним числовым индексом справа у символа соответствующего элемента.

П р и м е р. Запись формулы Al_2S_3 означает, что в сульфиде алюминия на каждые два атома Al приходится три атома S.

Помимо суммарных формул в химии используются *структурные* формулы молекул, которые показывают взаимное расположение в молекуле атомов разных элементов.

П р и м е р ы.

	Суммарная формула	Структурная формула
Вода	H_2O	H\O/H (H–O–H, угловая)
Аммиак	NH_3	H—N—H, от N вниз —H
Диоксид углерода	CO_2	O=C=O

В органической химии, кроме суммарных и структурных формул, используются *упрощенные структурные* формулы.

Примеры.

	Суммарная формула	Упрощенная структурная формула	Структурная формула
Этан	C_6H_6	CH_3CH_3 или $CH_3—CH_3$	H H │ │ H—C—C—H │ │ H H
Этанол	C_2H_5OH	CH_3CH_2OH или $CH_3—CH_2—OH$	H H │ │ H—C—C—O—H │ │ H H
Диметиловый эфир	$(CH_3)_2O$	CH_3OCH_3 или $CH_3—O—CH_3$	H H │ │ H—C—O—C—H │ │ H H

⟨Сравнение формул этанола и диметилового эфира показывает, что представление органических соединений в виде суммарных формул не всегда целесообразно, так как они дают мало информации и часто совпадают для разных веществ.⟩

Правила построения суммарных формул двухэлементных или двухионных неорганических соединений заключаются в следующем.

1. Записывают символы элементов или формулы ионов, причем для элементов должны быть известны или заданы их стехиометрические валентности, а для ионов — их электрический заряд (см. 6.13).

Пример. Требуется написать формулы оксида мышьяка(V) и ортофосфата кальция, для которых соответствующими элементами и ионами будут

$$As^{V} \quad O^{II} \quad \text{и} \quad Ca^{2+} \quad PO_4^{3-}$$

2. Находят наименьшее общее кратное указанных чисел валентности или заряда. В данном примере для первого вещества оно равно 10(=2·5), а для второго — 6(=2·3).

3. Делят наименьшее общее кратное на валентность элемента или на заряд иона (без учета знака) и таким образом находят число атомов соответствующего элемента или число соответствующих ионов в формуле соединения:

As^{V}	O^{II}	Ca^{2+}	PO_4^{3-}
2	5	3	2

4. Эти числа записывают в виде нижних индексов справа у символов элементов или формул ионов (опуская валентности элементов и заряды ионов) и получают суммарные формулы веществ:

$$As_2O_5 \qquad Ca_3(PO_4)_2$$

Формулы многоэлементных ионов (см. второй пример) заключают в круглые скобки, чтобы было очевидно, что числовой индекс относится ко всей формуле иона.

1.10. УРАВНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Любая химическая реакция записывается в виде **уравнения химической реакции.** В соответствии с химическим смыслом реакции (реагенты взаимодействуют и образуют продукты реакции) в левой части уравнения указывают формулы реагентов, а в правой части — формулы продуктов, соединяя их стрелкой; получается схема химической реакции:

$$\text{Реагенты} \longrightarrow \text{Продукты реакции}$$

Часто вместо стрелки ставят знак *химического равенства* (=):

$$\text{Реагенты} = \text{Продукты реакции}$$

Пример. Уравнение реакции между железом и серой записывается так:

$$Fe + S \longrightarrow FeS \quad \text{или} \quad Fe + S = FeS$$

Известно, что в принципе все химические реакции в той или иной мере обратимы (см. 9.1). Двустороннее протекание химической реакции (одновременное протекание ее в прямом и обратном направлении) обозначается *знаком обратимости* ($\rightleftarrows$):

$$H_2 + S \rightleftarrows H_2S$$

Уравнение реакции, протекающей в прямом направлении, отражает образование сероводорода из реагентов — водорода и серы, а уравнение реакции в обратном направлении характеризует разложение сероводорода на продукты — водород и серу.

Если в схеме реакции числа атомов элементов слева и справа неодинаковы, то проводят подбор коэффициентов, превращая схему реакции в ее уравнение.

Пример. Обратимая реакция между азотом и водородом с образованием аммиака записывается в виде схемы и уравнения так:

$$N_2 + H_2 \rightleftarrows NH_3$$

$$1N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 \quad \text{или} \quad N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Числа, стоящие перед формулами веществ в уравнении (число 1 обычно опускается), называются *стехиометрическими коэффициентами.* Они показывают (на микроуровне), сколько химически одинаковых частиц участвует в реакции, т. е.

$$N_2 + (H_2 + H_2 + H_2) \rightleftarrows NH_3 + NH_3$$

что и дает

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Уравнение реакции

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$

отражает в микромасштабе тот факт, что два атома натрия реагируют с одной молекулой хлора и образуются две условные молекулы NaCl, т. е. два катиона натрия Na^+ и два хлорид-иона Cl^- (реальных молекул состава NaCl не существует).

Следует обратить внимание на то, что стехиометрические коэффициенты относятся ко всей формуле вещества, хотя эта формула не заключена в скобки (например, в приведенных выше уравнениях — 2NaCl, $2NH_3$), в отличие от алгебраических записей типа $2a \cdot 2b = 2(ab)$, но понимать химическую запись надо так же — 2(NaCl), $2(NH_3)$.

Подбор коэффициентов в уравнении химической реакции основан на том, что

сумма атомов каждого элемента не изменяется при протекании химической реакции.

Это положение вытекает из закона сохранения массы (см. 2.1).

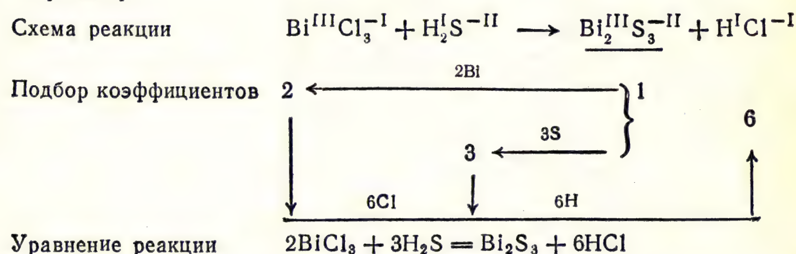
Прежде чем перейти к подбору коэффициентов в схеме реакции, следует установить, изменяется или нет степень окисления элементов при протекании реакции (о степени окисления см. 6.13).

В схемах реакций, в которых степени окисления элементов не изменяются — *обменных реакциях*, подбирать коэффициенты следует поэлементно, начиная с формулы самого сложного по составу вещества (эти формулы в приведенных ниже примерах отмечены чертой).

Пример.

Схема реакции $Bi^{III}Cl_3^{-I} + H_2^IS^{-II} \longrightarrow \underline{Bi_2^{III}S_3^{-II}} + H^ICl^{-I}$

Подбор коэффициентов



Уравнение реакции $2BiCl_3 + 3H_2S = Bi_2S_3 + 6HCl$

При подборе коэффициентов в обменных реакциях с участием ионных соединений, особенно если ионы многоатомные и не изменяют своего состава в ходе реакции, можно проводить подсчет числа ионов, что значительно упрощает задачу.

Пример.

Схема реакции $Ca(NO_3)_2 + Na_3PO_4 \longrightarrow \underline{Ca_3(PO_4)_2} + NaNO_3$

Подбор коэффициентов 3 ← $3Ca^{2+}$ — 1; 2 ← $2PO_4^{3-}$ — 1; $6NO_3^-$; $6Na^+$; 6

Уравнение реакции $3Ca(NO_3)_2 + 2Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 6NaNO_3$

Для относительно простых реакций, в которых степени окисления элементов изменяются — окислительно-восстановительных реакций (см. 7.7), способ подбора коэффициентов аналогичен описанному выше для обменных реакций.

Пример.

Схема реакции $Al^0 + O_2^0 \longrightarrow \underline{Al_2^{III}O_3^{-II}}$

Подбор коэффициентов 3 ← 6O — 2; 4 ← 4Al — 2

Уравнение реакции $4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$

Для сложных реакций такой поэлементный процесс подбора очень затруднен, и поэтому для них разработаны специальные методы подбора коэффициентов, подробно описанные в 7.8, причем эти методы разные для окислительно-восстановительных реакций между индивидуальными веществами и между ионами веществ в водном растворе.

1.11. РАСТВОРЫ

Растворы — это однородные смеси (гомогенные системы) переменного состава, содержащие два или более вещества.

Из составных частей раствора одно вещество считается *растворителем*, остальные — *растворенными веществами.* Растворитель — это вещество, в среде которого равномерно распределяются растворенные вещества; растворитель является основной составной частью раствора и обычно присутствует в нем в большем количестве. Растворитель может образовывать растворы различных растворенных веществ, например растворы разных солей в одном и том же растворителе — воде, а одно и то же растворенное вещество может давать растворы в различных растворителях, например растворы бромида натрия в воде и этаноле как растворителях.

В отличие от гомогенных смесей — растворов гетерогенные системы (суспензии, эмульсии и др.) к растворам не относятся, а представляют собой дисперсные системы (см. 1.4). Растворы отличаются от дисперсных систем по размерам частиц дисперсной фазы, т. е. частиц растворенного вещества; имеется и ряд других отличий (табл. 6).

В широком смысле под растворами понимаются гомогенные смеси в любом агрегатном состоянии (см. табл. 1). В химической практике более важны жидкие гомогенные смеси, приготовленные на основе жидкого растворителя. Именно жидкие смеси в химии обычно называют просто растворами. В качестве же дисперсной фазы для получения жидких растворов могут быть использованы вещества, находящиеся в любом состоянии (твердом, жидком или газообразном).

Примеры. Водный раствор диоксида углерода CO_2; водный раствор жидкого этанола C_2H_5OH; водный раствор твердого гидроксида натрия $NaOH$.

Таблица 6. Некоторые характеристики растворов и суспензий

Истинный раствор	Коллоидный раствор	Суспензия
Молекулярно-дисперсная система Размер частиц $<1\cdot10^{-9}$ м Частицы нельзя обнаружить оптическими методами	Коллоидно-дисперсная система Размер частиц $1\cdot10^{-9}$—$5\cdot10^{-7}$ м Частицы можно обнаружить с помощью ультрамикроскопа	Грубодисперсная система Размер частиц $>5\cdot10^{-7}$ м Частицы можно обнаружить визуально или с помощью микроскопа
Частицы проходят через бумажный фильтр		Частицы задерживаются бумажным фильтром

Важно то, что после смешивания жидкого растворителя и растворенного вещества в любом агрегатном состоянии образующаяся гомогенная смесь (раствор) остается жидкой.

Наиболее распространенным и широко применяемым в химической практике растворителем является вода. Кроме нее, но в значительно меньших масштабах в неорганической химии используются жидкий аммиак и жидкий диоксид серы. В органической химии в качестве растворителей применяются этанол, ацетон, тетрахлорид углерода, трихлорэтилен, сероуглерод, бензол и др.

Растворы имеют чрезвычайно большое практическое значение; в лабораторных и в промышленных условиях большинство химических реакций проводят в растворах. Кроме того, именно в растворах протекают химические реакции, лежащие в основе обмена веществ в живых организмах.

Растворы делятся на истинные и коллоидные растворы; различия между ними приведены выше (см. табл. 6).

В истинных растворах (часто называемых просто растворами) частицы растворенных веществ невидимы ни визуально, ни с помощью микроскопа. Частицы относительно свободно передвигаются в среде растворителя; в этом отношении они ведут себя подобно молекулам газа.

В качестве растворенных веществ в истинных растворах могут содержаться неэлектролиты (см. 7.2) в виде молекул и электролиты (см. 7.2) в виде ионов.

Пример. Глюкоза — неэлектролит в водном растворе и находится в растворе в виде молекул, хлорид кальция $CaCl_2$ — электролит в водном растворе и содержится в растворе в виде ионов Ca^{2+} и Cl^-.

Вещества с очень большими по размерам и очень сложными по составу молекулами (макромолекулами) способны образовывать отдельные фазы и поэтому давать *коллоидные растворы* (дисперсные системы). В коллоидных растворах дисперсная фаза обычно находится в виде частиц, имеющих диаметр от $1 \cdot 10^{-9}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ м и содержащих от тысяч до миллиарда атомов.

По механизму образования коллоидных частиц различают:

молекулярные коллоиды (дисперсная фаза — макромолекулярные вещества, не образующие истинных растворов, например белковые вещества, полимеры);

ассоциативные, или *мицеллярные коллоиды* (дисперсная фаза — агрегаты, или ассоциаты молекул, которые самопроизвольно образуются в истинных растворах после достижения некоторого значения концентрации этих фаз, например мыла);

дисперсионные коллоиды (дисперсная фаза — агрегаты атомов или молекул, которые образуются путем диспергирования компактных веществ или конденсацией частиц в концентрированных истинных растворах).

В принципе все вещества способны переходить в коллоидное состояние. Из органических веществ коллоидные растворы легко образуют белки, а также животные и растительные клеи, а из неорганических веществ — различно гидратированные формы диоксида кремния (см. 14.6).

В коллоидно-дисперсных системах частицы достигают достаточно больших размеров и при одностороннем освещении коллоидные растворы кажутся мутными вследствие рассеяния частицами света (*эффект Тиндаля*). Благодаря

светорассеянию коллоидные частицы удается наблюдать в ультрамикроскопе. Коллоидные растворы полностью проходят через бумажный фильтр, однако коллоидные частицы могут быть отделены от растворителя с помощью полупроницаемых мембран (простейший пример — пергаментная бумага), которые пропускают молекулы и ионы обычных размеров, но задерживают коллоидные частицы. Такой метод разделения называется *диализом.*

Каждая коллоидно-дисперсная система может существовать в двух основных видах: *золь* — жидкий коллоидный раствор и *гель* — желатинообразная студенистая масса.

Понятие «коллоид» включает в себя как состояние золя, так и состояние геля. В золе коллоидные частицы движутся более или менее свободно. В геле коллоидные частицы связаны друг с другом в рыхлую пространственную сетку и перемещение отдельных частиц затруднено. Структурная сетка придает гелям механические свойства твердых тел; типичные гели обладают пластичностью и некоторой эластичностью.

Каждый золь может быть превращен в соответствующий гель. Многие гели (хотя далеко не все) могут переходить обратно в золи; этот процесс называется *пептизацией.* Исходя из таких свойств золей и гелей, различают *обратимые коллоиды* (золь $\rightleftarrows$ гель) и *необратимые коллоиды* (золь $\rightarrow$ гель).

Одной из важнейших характеристик коллоидных растворов является их устойчивость (или неустойчивость). Под устойчивостью дисперсной системы понимают способность ее сохранять постоянный размер частиц и равномерное их распределение по объему дисперсионной среды. Неустойчивость золя проявляется в стремлении частиц к слипанию с образованием крупных агрегатов частиц. Такой процесс называется *коагуляцией.* Коагуляция заканчивается переводом жидкого коллоидного раствора в гель или выпадением в осадок дисперсной фазы.

Устойчивость коллоидных растворов может быть обусловлена различными причинами. Важную роль в обеспечении устойчивости золей играет электростатическое отталкивание между частицами с одноименным зарядом. При увеличении зарядов путем добавления раствора, содержащего большое число ионов, золь разрушается (коагулирует).

Пример. В производстве мыла на первой технологической стадии образуется жидкий коллоидный раствор; добавление хлорида натрия в раствор приводит к осаждению мыла из раствора (процесс *высаливания*).

Коагуляцию коллоидных растворов можно предотвратить добавлением так называемых *защитных коллоидов*, которыми могут служить некоторые макромолекулярные вещества, например крахмал и желатина. С использованием защитных коллоидов можно приготовить относительно устойчивые коллоидные растворы таких веществ, которые сами по себе не склонны к образованию коллоидов, например коллоидные растворы металлов (серебра, золота и др.).

Приготовление коллоидного раствора в простейшем случае осуществляется растворением геля. Если коллоид необратимый и пептизация невозможна, то пользуются коллоидными мельницами (для измельчения твердых тел) или диспергирующими ультразвуковыми установками (для измельчения металлов).

Коллоидные растворы играют большую роль в процессах жизнедеятельности организмов. Коллоиды приобрели важное значение в технологии. Процессы образования и разрушения коллоидных систем, их физико-химические свойства изучаются специальной областью химической науки — *коллоидной химией.*

2. ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ РАСЧЕТОВ В ХИМИИ

2.1. ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ МАССЫ

Создание количественных методов исследования явилось исключительно важным этапом развития современной научной химии. Результатом первых количественных исследований стало открытие *закона сохранения массы.* В 1748—1756 гг. русский ученый М. В. Ломоносов установил и экспериментально подтвердил этот закон, проводя опыты по обжигу свинца и других металлов в запаянной реторте. Независимо от Ломоносова этот закон был открыт и введен в химию французским химиком Лавуазье (1785 г.). Современная формулировка закона сохранения массы такова:

масса реагентов равна массе продуктов реакции.

Таким образом, при протекании химической реакции общая масса участвующих веществ (реагентов и продуктов) остается неизменной.

Закон сохранения массы находит свое объяснение в том, что при течении химической реакции происходит только перегруппировка атомов (при переходе реагентов в продукты), а число атомов и масса каждого атома остаются постоянными. Если же число атомов каждого элемента, а следовательно, их общая масса не изменяются, то и масса реагентов должна всегда быть равной массе продуктов.

Масса веществ определяется взвешиванием, т. е. сравнением ее с известной массой разновесов. Масса — одна из основных физических характеристик веществ, единицей массы в Международной системе (СИ) является килограмм (кг). В химической лабораторной практике широко используются дольные от килограмма единицы: грамм (1 г $= 1 \cdot 10^{-3}$ кг) и миллиграмм (1 мг $= 1 \cdot 10^{-6}$ кг).

Применявшийся ранее термин «вес» вместо «масса» недопустим в химии, физике и технике, поскольку вес — это другая физическая величина, численно равная силе тяжести и измеряемая в единицах силы — ньютонах (в СИ; ранее килограмм-сила). Масса тела не зависит от его местонахождения, а вес, как производная массы и ускорения свободного падения, определяется положением тела относительно земной поверхности. Масса тела имеет одно и то же значение и на Земле, и на Луне, а вес того же тела на Луне приблизительно в 7 раз меньше, чем на Земле. Вес тел измеряется на пружинных весах.

2.2. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА

Каждый атом обладает определенной массой, значение которой чрезвычайно мало (от $1 \cdot 10^{-24}$ до $1 \cdot 10^{-22}$ г) и недоступно для непосредственного измерения. Пользоваться такими значениями в химических расчетах очень неудобно, поэтому на практике вместо абсолютных масс атомов используются

относительные атомные массы * (обозначение A_r), т. е. некоторые соотношения между абсолютными массами различных атомов. Таким образом, относительная атомная масса элемента есть мера массы атома этого элемента.

Относительная атомная масса элемента — это число, показывающее, во сколько раз масса одного атома данного элемента больше $^1/_{12}$ части массы атома изотопа углерода-12 (^{12}C).

Пример. Округленные значения относительной атомной массы кислорода и фтора составляют 16,00 и 19,00. Отсюда следует, что значение абсолютной массы для одного атома кислорода больше в 16 раз, а значение той же величины для атома фтора больше в 19 раз, чем значение $^1/_{12}$ части массы атома ^{12}C, а массы атомов O и F относятся между собой как 16 : 19.

Относительные атомные массы элементов указаны в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Для большинства элементов в Периодической системе указаны среднеарифметические ** значения относительных атомных масс для природной смеси изотопов этих элементов (изотопно-смешанные элементы, см. 4.4). Углерод также встречается в природе в виде двух изотопов ^{12}C и ^{13}C; этой природной смеси отвечает значение относительной атомной массы 12,011. Относительная атомная масса природного кислорода (^{16}O, ^{17}O, ^{18}O) равна 15,9994, природного водорода (^{1}H, ^{2}H) — 1,00794 и т. п. Природный фтор состоит только из одного изотопа — ^{19}F (изотопно-чистый элемент, см. 4.4), его относительная атомная масса равна 18,9984.

За основу единой (для физиков и химиков) *** шкалы относительных атомных масс в 1961 г. был выбран изотоп углерода-12, для которого значение относительной атомной массы установлено равным 12,0000 (точно). По современной шкале атомной единицей массы (а. е. м.) является унифицированная *углеродная единица*, равная $1{,}66057 \cdot 10^{-24}$ г (по данным 1980 г.). Значения относительных атомных масс элементов определяют как частное от де-

---

* Опускать слово «относительный» и называть эту величину просто атомной массой не рекомендуется.

** С учетом содержания каждого изотопа данного природного элемента. Например, в природном углероде мольное содержание изотопов ^{12}C и ^{13}C составляет 98,90 и 1,10 %, относительные атомные массы изотопов равны 12,0000 и 13,0034 соответственно, отсюда получаем: $12{,}0000 \cdot 0{,}989 + 13{,}0034 \times \times 0{,}011 = 12{,}011$ — значение относительной атомной массы природного углерода. — *Прим. ред.*

*** Ранее за точку отсчета относительных атомных масс принимался кислород (масса $^1/_{16}$ части атома кислорода называлась *кислородной единицей*), причем в физике использовался чистый изотоп ^{16}O (относительная атомная масса 16,0000), а в химии — природная смесь изотопов с тем же значением относительной атомной массы. Таким образом, в старой физической литературе относительные атомные массы элементов соответствовали физической шкале с кислородной единицей, масса которой равна $1{,}65976 \cdot 10^{-24}$ г, а в старой химической литературе — химической шкале с кислородной единицей, масса которой $1{,}66022 \cdot 10^{-24}$ г. С целью унификации в 1959—1961 гг. Международные союзы теоретической и прикладной физики и теоретической и прикладной химии утвердили новую шкалу, основанную на относительной атомной массе ^{12}C. — *Прим. ред.*

ления значения абсолютной массы атома данного элемента к $^1/_{12}$ части абсолютной массы атома изотопа ^{12}C.

Пример. Масса атома фтора $3{,}15481 \cdot 10^{-23}$ г, следовательно, относительная атомная масса фтора равна

$$A_r = 3{,}15481 \cdot 10^{-23}\ \text{г}/1{,}66057 \cdot 10^{-24}\ \text{г} = 18{,}9984\ \text{(а. е. м.)}$$

Атомная единица массы — фундаментальная физико-химическая постоянная, значение которой будет уточняться по мере развития техники измерения.

Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) каждые два года публикует сводку уточненных значений A_r для всех химических элементов. В последнее десятилетие проявились две тенденции: для изотопно-чистых элементов значения A_r определяются все более точно за счет повышения чувствительности измерительных приборов, а для изотопно-смешанных элементов точность определения A_r снижается из-за различия изотопного состава в пробах разного происхождения. Комиссия ИЮПАК по химическому образованию рекомендует использовать для учебных целей значения A_r, содержащие не менее четырех значащих цифр.

Значения относительной атомной массы известны и для каждого *изотопа* любого элемента (т. е. для каждого нуклида, см. 4.4). Значения A_r для изотопов водорода ^1H (протий) и ^2H (дейтерий) равны 1,0078 и 2,0141, для изотопов ^{16}O, ^{17}O и ^{18}O — соответственно 15,9949; 16,9991 и 17,9992; для изотопа ^{27}Al = 26,9815. Целое число, которое указано в левом верхнем индексе у символа элемента, есть фактически округленное значение его относительной атомной массы. Оно называется *массовым числом* изотопа и равно сумме нуклонов (протонов и нейтронов) в ядре атома этого изотопа (см. 4.3):

Относительная атомная масса ≈ Массовое число (число нуклонов)

Примеры.

^{19}F	$18{,}998403 \approx 19$
^{27}Al	$26{,}98154 \approx 27$

Из вышесказанного следует, что масса (точнее, масса покоя) одного нуклона в атомных единицах массы равна приблизительно единице; точные значения: $m_p = 1{,}007276$ (а. е. м.) для протона, $m_n = 1{,}008665$ (а. е. м.) для нейтрона. Отсюда ясен выбор шкалы для относительных атомных масс элементов; простейший атом водорода (один протон в ядре) должен иметь единичное значение A_r, приблизительно равное массе протона (точное значение 1,00794).

Коэффициентом пропорциональности между единицей массы — граммом и единицей относительной атомной массы является число Авогадро $6{,}022 \cdot 10^{23}$ (см. 2.5).

2.3. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА

Подобно тому как каждому химическому элементу присуще определенное значение относительной атомной массы A_r, так и каждое химическое соединение имеет свое значение *относительной молекулярной массы* (обозначение

M_r). Относительная молекулярная масса * соединения есть мера массы молекулы этого соединения.

Относительная молекулярная масса химического соединения — это число, показывающее, во сколько раз абсолютная масса одной молекулы этого соединения больше атомной единицы массы.

Поскольку основой молекул являются атомы, то между относительной молекулярной массой соединения и относительными атомными массами элементов есть прямая связь. Значение M_r для соединения находят суммированием относительных атомных масс элементов, входящих в состав этого соединения, с учетом его химической формулы (т. е. числа атомов каждого элемента). В этом находит свое выражение закон сохранения массы (см. 2.1).

Для соединения, молекула которого включает по одному атому каждого из двух элементов, относительная молекулярная масса есть простая сумма относительных атомных масс элементов.

Пример. Для хлороводорода HCl:

относительная атомная масса H	1,008
относительная атомная масса Cl	35,453
относительная молекулярная масса HCl	36,461 ≈ 36,46

Если молекула соединения содержит несколько атомов данного элемента, то соответствующее значение относительной атомной массы необходимо (до сложения) умножить на число атомов.

Пример. Для воды H_2O:

относительная атомная масса H · 2	1,008 · 2
относительная атомная масса O	15,999
относительная молекулярная масса H_2O	18,015 ≈ 18,02

Если химическое соединение состоит не из молекул, а из ионов, то оно также характеризуется значением относительной молекулярной массы, рассчитанной по его химической формуле **.

Пример. Для хлорида бария $BaCl_2$:

относительная атомная масса Ba	137,33
относительная атомная масса Cl · 2	35,453 · 2
относительная молекулярная масса $BaCl_2$	208,236 ≈ 208,24

Для простых веществ, имеющих молекулярное строение (что отражено в их формулах), в химических расчетах следует применять только значения M_r (а не A_r).

Пример. Для простых веществ, образуемых элементом кислород, значение M_r составляет:

для O_2 2 · 15,999 ≈ 32,00
для O_3 3 · 15,999 ≈ 48,00

---

* В старой химической литературе эту величину называли молекулярным весом. О различии понятий «масса» и «вес» см. 2.1.

** Такая формула не отвечает молекуле ионного соединения. Попытки ввести понятие об относительной формульной массе для таких соединений не были узаконены комиссией ИЮПАК.

2.4. ЗАКОН ПОСТОЯНСТВА СОСТАВА. ЗАКОН КРАТНЫХ ОТНОШЕНИЙ

Относительные атомные и молекулярные массы являются мерой масс атомов и молекул, поэтому они позволяют сделать вывод о соотношении масс атомов различных элементов в молекуле сложного вещества.

Пример. Относительная атомная масса водорода и кислорода соответственно равна 1,008 и 16,00, откуда следует, что соотношение масс атомов водорода и кислорода составляет 1 : 16. В молекуле воды H_2O содержится два атома водорода и один атом кислорода, следовательно, массовое отношение водорода и кислорода в воде равно 2 : 16 или 1 : 8.

Соотношения атомных масс элементов в соединениях устанавливает *закон постоянства состава*, выведенный в начале XIX в. французским химиком Прустом на основании анализа химических соединений. Его современная формулировка такова:

каким бы способом ни было получено вещество, его химический состав остается постоянным.

В каждом сложном веществе (независимо от способа его получения) сохраняются неизменными соотношения чисел атомов и масс атомов входящих в его состав элементов. При этом отношение чисел атомов различных элементов выражается небольшими целыми числами. Так, для воды H_2O они составляют 2 : 1, для диоксида углерода CO_2 — 1 : 2, для оксида азота(III) N_2O_3 — 2 : 3. Эти числа и определяют состав указанных сложных веществ.

⟨Отсюда следует, что если два или несколько простых веществ соединяются с образованием некоторого сложного вещества, то и массовое отношение реагирующих веществ постоянно для данного продукта. Так, при взаимодействии водорода и кислорода могут быть получены вода H_2O и пероксид водорода H_2O_2; очевидно, что не только в самих продуктах массовое отношение водорода и кислорода равно соответственно 1 : 8 и 1 : 16, но массовое отношение реагентов будет таким же.⟩

На основании закона постоянства состава (и закона кратных отношений, см. ниже) английский исследователь Дальтон в 1807 г. высказал *атомную гипотезу* (основу атомно-молекулярного учения о строении вещества):

любое вещество составлено из мельчайших химических частиц — атомов; простое вещество состоит из атомов одного элемента, сложное вещество — из атомов различных элементов.

Из атомной гипотезы вытекает, что закон постоянства состава отражает именно атомный состав вещества: в молекулу вещества объединяется определенное число именно атомов одного или различных элементов. Молекулу воды H_2O создают два атома водорода и один атом кислорода.

Закон кратных отношений, открытый Дальтоном, гласит:

если два элемента образуют между собой несколько соединений, то массы атомов одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу атомов другого элемента, соотносятся между собой как небольшие целые числа.

Пример. Сера образует два оксида — диоксид SO_2 и триоксид SO_3. Относительная атомная масса серы и кислорода равна 32 и 16 (округленно). Массовое отношение серы и кислорода в SO_2 равно $32 : (2 \cdot 16) = 32 : 32$, в SO_3 $32 : (3 \times 16) = 32 : 48$. Отсюда следует, что на каждые 32 массовые ча-

сти серы в этих соединениях приходится 32 и 48 массовых частей кислорода соответственно, т. е. отношение массовых частей кислорода (32 : 48 = 2 : 3) действительно является отношением небольших целых чисел. Введение точных значений относительных атомных масс серы (32,066) и кислорода (15,999) не изменит этого отношения; оно останется равным 2 : 3.

Закон кратных отношений является фактически объединением закона сохранения массы (см. 2.1) и закона постоянства состава на базе атомной гипотезы строения вещества, а все эти законы послужили основой для формулирования понятия об относительной атомной и молекулярной массе и ознаменовали начало развития химии как количественной науки.

2.5. КОЛИЧЕСТВО ВЕЩЕСТВА

Химические реакции протекают между веществами, а поскольку вещества построены из атомов, молекул или ионов, то химические реакции — это взаимодействие отдельных атомов, молекул или ионов веществ. На практике (в химической промышленности, химической лаборатории) реакции проводят с макроколичествами веществ, каждое из которых включает очень большое число простейших химических частиц (атомов, молекул, ионов).

Основываясь на атомной гипотезе Дальтона (см. 2.4) и гипотезе Авогадро (см. 2.8), австрийский физик Лошмидт в 1865 г. установил количественное соотношение между микро- и макрообластью химии. Он нашел, что в 1 $см^3$ газа при нормальных физических условиях (см. 2.11) содержится приблизительно $2{,}69\cdot10^{19}$ частиц этого газа (атомов — для атомных газов, например Ar, молекул — для молекулярных газов, например O_2 или NH_3). Это число $2{,}69\cdot10^{19}$ в физике называется *числом Лошмидта.*

Для того чтобы легче различать микро- и макрообласти химии, введено понятие о *количестве вещества* (обозначение *n*) — физико-химической величине, характеризующей макропорцию этого вещества подобно тому, как число частиц (или вообще некоторых объектов *) характеризует микропорцию вещества (2 атома кислорода, 7 молекул аммиака).

Единицей количества вещества в СИ является моль (обозначение моль) **.

---

* В химии мерой химических частиц является их число (всегда целое) независимо от его размеров (17 атомов, $1\cdot10^{15}$ молекул), а мерой порций веществ является их количество, числовое значение которого может быть и целым, и дробным (1 моль воды, 2,17 моль аммиака). Наряду с этим та же порция вещества может быть охарактеризована ее массой (18 г воды) или ее объемом (48,6 л аммиака). Абсолютно точного числа частиц в одном моле вещества мы не знаем (значение этого числа по мере развития методов измерения может определяться со все большей точностью, см. ниже — число Авогадро). — *Прим. ред.*

** Единица количества вещества моль включена (1971 г.) в Международную систему (СИ), как основная единица наряду с единицами: метр (единица длины), секунда (единица времени), килограмм (единица массы), ампер (единица силы электрического тока), кельвин (единица термодинамической температуры) и кандела (единица силы света).

Количество вещества, содержащееся в порции простого или сложного вещества, определяется сравнением с некоторым строго определенным единичным количеством вещества. При этом основой сравнения служит, как и для определения относительных атомных масс (см. 2.2), наиболее распространенный изотоп углерода — ^{12}C.

Моль — это количество вещества, содержащее столько же формульных единиц этого вещества, сколько имеется атомов в 12 г (точно) изотопа углерода-12.

Формульная единица вещества (иначе структурный элемент, элементарный объект) — это химическая частица (атом, молекула, катион, анион), а также любая совокупность химических частиц, передаваемая ее химической формулой, например: Na, H_2O, NH_4^+, CO_3^{2-}, $(NH_4)_2CO_3$, $NH_3 \cdot H_2O$. Поэтому заданное количество вещества имеет смысл, если точно названо само вещество, т. е. указано, из каких формульных единиц оно состоит. Так, запись «1 моль хлора» является неполной, так как она может относиться к 1 моль Cl_2 и к 1 моль Cl, а молекулярный хлор Cl_2 и атомный хлор Cl — это разные вещества.

В названии физической величины — количество вещества — слово «вещество» употреблено в более широком смысле, скорее означающем «материя», чем химическое вещество. Поэтому в число формульных единиц включаются также электроны (а в физике и другие физические частицы), которые сами химического вещества не образуют. Количество электронного газа (чаще говорят просто электронов) также может быть 1 моль, поскольку электроны (и подобные частицы) являются исчислимыми наравне с атомами, молекулами и ионами (см. ниже).

Число формульных единиц, содержащихся в одном моле любого вещества, называется *числом Авогадро*, оно равно $6{,}022045 \cdot 10^{23}$. Физико-химическая константа, отвечающая этому числу, называется *постоянной Авогадро* (обозначение $N_А$):

$$N_А = 6{,}022045 \cdot 10^{23}\ \text{моль}^{-1} \approx 6{,}02 \cdot 10^{23}\ \text{моль}^{-1}$$

Не следует путать число Авогадро с числом Лошмидта. Число Авогадро универсально, оно указывает на число формульных единиц вещества в его количестве, равном 1 моль, независимо от агрегатного состояния вещества. Число Лошмидта (см. выше) имеет ограниченный смысл, оно относится только к *газам при нормальных физических условиях*, для которых можно использовать постоянную Лошмидта (физическая константа, отвечающая числу Лошмидта; обозначение $N_Л$):

$$N_Л = 2{,}686754 \cdot 10^{19}\ \text{см}^{-3} \approx 2{,}69 \cdot 10^{19}\ \text{см}^{-3}$$

Постоянные Авогадро и Лошмидта определены с достаточно большой точностью при использовании различных методов и объектов. Однозначность результатов их определений является прямым доказательством существования атомов и молекул, подтверждает научную оправданность атомно-молекулярного учения. Дальнейшее совершенствование техники измерения приведет и к дальнейшему уточнению значений постоянных Авогадро и Лошмидта. Для практических расчетов вполне достаточно использовать приближенные значения ($6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$ для постоянной Авогадро и $2{,}69 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ для постоянной Лошмидта).

Запись формульных единиц в уравнениях реакций означает не только, что реагируют между собой отдельные частицы веществ, но и их макропорции (в каждой из которых содержится огромное число химических частиц).

Пример. Из уравнения химической реакции

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$

следует, что два атома натрия реагируют с двумя молекулами воды и при этом образуются две формульные единицы гидроксида натрия (вещество состоит из ионов Na^+ и OH^-) и одна молекула водорода (это как бы микроуровень описания химической реакции). Приведенное уравнение также показывает, что между собой реагируют

2 моль Na, или $2 \cdot (6{,}02 \cdot 10^{23})$ атомов Na

2 моль H_2O, или $2 \cdot (6{,}02 \cdot 10^{23})$ молекул H_2O

и при этом образуются

2 моль Na^+ и 2 моль OH^-

или соответствующее число ионов Na^+ и OH^-

1 моль H_2, или $6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2

Таким образом, с введением понятия о количестве вещества значительно упрощаются химические расчеты по формулам и уравнениям (числовые значения количества веществ значительно удобнее, чем числа реагирующих формульных единиц).

Количеством вещества можно характеризовать также порции физических частиц (в химии чаще всего электронов), а следовательно, и порции электрических зарядов как на электронах, каждый из которых несет отрицательный элементарный заряд, так и на химических частицах (однозарядный катион несет положительный элементарный заряд, однозарядный анион — отрицательный элементарный заряд). Например, 1 моль серной кислоты, содержащий $6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2SO_4, в разбавленном водном растворе образует

2 моль H^+ (точнее, H_3O) или $2 \cdot (6{,}02 \cdot 10^{23})$ ионов $H^+(H_3O^+)$

1 моль SO_4^{2-} или $6{,}02 \cdot 10^{23}$ ионов SO_4^{2-}

Указанные количества ионов несут соответственно

2 моль или $2 \cdot (6{,}02 \cdot 10^{23})$ положительных зарядов

2 моль или $2 \cdot (6{,}02 \cdot 10^{23})$ отрицательных зарядов

В старой химической литературе (ранее 1970 г.), до введения количества вещества как физической величины, моль заменял понятие о молярной массе (см. 2.6), а именно, одна грамм-молекула (сокращенно моль) вещества отвечала его массе (в граммах), числовое значение которой равнялось относительной молекулярной массе этого вещества. Аналогично применялись понятия «грамм-атом» и «грамм-ион».

Примеры.

1 грамм-молекула (моль) H_2O — это 18,02 г H_2O
1 грамм-атом O — это 16,00 г O
1 грамм-молекула (моль) O_2 — это 32,00 г O_2
1 грамм-ион Na^+ — это 22,99 г Na^+
1 грамм-ион Cl^- — это 35,45 г Cl^-

2.6. МОЛЯРНАЯ МАССА

Химические вещества реагируют между собой в количествах, пропорциональных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции (см. 1.10). При этом значения масс реагирующих веществ никак не определяются непосредственно уравнением реакции и непропорциональны стехиометрическим коэффициентам. Поэтому для количественного описания реакций целесообразнее использовать количество вещества, а не его массу, хотя порция вещества удобнее всего отмеривается по массе вещества (или по его объему).

Чтобы соотнести между собой количество вещества и его массу, введено понятие о *молярной массе* *, отвечающей единице количества вещества (обозначение M).

Молярная масса вещества есть отношение массы некоторой порции этого вещества к количеству вещества в этой порции:

$$M = m/n$$

Молярная масса — величина, характеризующая конкретное вещество.

Единицей молярной массы в СИ является килограмм на моль (кг/моль), в химической практике чаще всего используется дольная единица грамм на моль (г/моль).

Числовое значение молярной массы, выраженной в г/моль, для одноатомного простого вещества равно относительной атомной массе данного элемента, а для любого соединения — его относительной молекулярной массе.

Примеры:

Атомный кислород	$A_r = 16{,}00$;	$M_O = 16{,}00$ г/моль
Молекулярный кислород	$M_r = 32{,}00$;	$M_{O_2} = 32{,}00$ г/моль
Натрий	$A_r = 22{,}99$;	$M_{Na} = 22{,}99$ г/моль
Серная кислота	$M_r = 98{,}08$;	$M_{H_2SO_4} = 98{,}08$ г/моль
Хлорид натрия	$M_r = 58{,}44$;	$M_{NaCl} = 58{,}44$ г/моль

2.7. ЭКВИВАЛЕНТ

Если в некоторой реакции два вещества в соответствии с уравнением взаимодействуют в равных количествах и, следовательно, в массовом отношении, пропорциональном их молярным массам, то можно утверждать, что реагирующие количества и массы этих веществ *эквивалентны* (т. е. равноценны).

Пример. В реакции

$$Fe + S = FeS$$

соотношение реагирующих количеств железа и серы составляет 1 : 1, массовое соотношение равно 55,85 : 32,07. Отсюда следует, что если в реакцию вступает 0,5 моль Fe, или 27,92 г Fe, то с таким количеством и массой железа обязательно прореагирует эквивалентное количество и эквивалентная масса серы, т. е. 0,5 моль S и 16,03 г S. Очевидно, что в реакции образования двухэлементного соединения FeS из простых веществ стехиометрическая валентность (см. 6.13) атомов железа и серы одинакова.

---

* Не следует смешивать понятия «молярная масса» и «относительная молекулярная масса» (о последней см. 2.3).

Если в подобных реакциях атомы элементов проявляют различную валентность, то становится необходимым ввести *фактор эквивалентности* (обозначение f_{eq}), поскольку количества реагирующих веществ уже не будут равными, а массы этих веществ не являются просто пропорциональными их молярным массам.

Фактор эквивалентности f_{eq} вещества — это величина, обратная эквивалентному числу z этого вещества в конкретной реакции:

$$f_{eq} = 1/z$$

Фактор эквивалентности следует относить не просто к реагирующим веществам, но к каждой частице (атому, молекуле, иону) этих веществ.

Примеры.

$$H_2SO_4 \longrightarrow SO_4^{2-} \qquad f_{eq\,H_2SO_4} = f_{eq\,SO_4^{2-}} = 1/2$$

$$Al(OH)_3 \longrightarrow Al^{3+} \qquad f_{eq\,Al(OH)_3} = f_{eq\,Al^{3+}} = 1/3$$

$$Al^{3+} \longrightarrow [Al(OH)_4]^- \qquad f_{eq\,Al^{3+}} = f_{eq\,[Al(OH)_4]^-} = 1/4$$

$$HCl \longrightarrow Cl^- \qquad f_{eq\,HCl} = f_{eq\,Cl^-} = 1$$

$$NaOH \longrightarrow Na^+ \qquad f_{eq\,NaOH} = f_{eq\,Na^+} = 1$$

Это означает, что в реакциях

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$$

количество $Al(OH)_3$, равное $^1/_3$ моль, эквивалентно $^1/_2$ моль H_2SO_4 или 1 моль HCl. Вещества, взятые именно в таких (или пропорциональных) количествах, прореагируют полностью.

⟨Приведенные выше примеры показывают, что фактор эквивалентности вещества зависит от реакции. Так, переходу $Al(OH)_3 \rightarrow Al^{3+}$ отвечает $f_{eq\,Al^{3+}} = {}^1/_3$, тогда как в реакции

$$Al^{3+} + 4OH^- = [Al(OH)_4]^-$$

фактор эквивалентности того же катиона алюминия равен $^1/_4$. Носители единичного заряда — ионы H^+ (точнее, H_3O^+) и OH^- всегда имеют $f_{eq} = 1$ в реакциях обмена в водном растворе:

$$H^+ + OH^- = H_2O; \qquad f_{eq\,H^+} = f_{eq\,OH^-} = 1$$

Немецкие химики Венцель и Рихтер установили (1793 г.), что

вещества реагируют и образуются в эквивалентных количествах. Это современная формулировка *закона эквивалентов.*⟩

Установление значений факторов эквивалентности по известному уравнению реакции ясно из следующего примера:

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \mid \times {}^1/_6$$

$$^1/_3Al(OH)_3 + {}^1/_2H_2SO_4 = {}^1/_6Al_2(SO_4)_3 + H_2O$$

Отсюда видно, что для Al^{3+} $f_{eq} = {}^1/_3$, а для $Al_2(SO_4)_3$ $f_{eq} = {}^1/_6$.

При определении фактора эквивалентности (всегда $f_{eq} \leqslant 1$) и эквивалентного числа (всегда $z \geqslant 1$) для распространенных в химии типов реакций применяются следующие категории:

а) стехиометрическая валентность (см. 6.13),

б) положительный и отрицательный заряд ионов (ионная валентность, см. 6.13);

в) протоны (катионы водорода) как носители положительного элементарного заряда (см. 4.2),

г) электроны как носители отрицательного элементарного заряда (см. 4.2),

д) степень окисления (см. 6.13).

Использование понятий *а* — *в* было показано выше. Физический смысл понятий *г* и *д* ясен из следующего примера:

$$Mn^{VII}O_4^- + 4H^+ + 3e^- = Mn^{IV}O_2 + 2H_2O$$

$$\left.\begin{matrix} Mn^{VII} \longrightarrow Mn^{IV} \\ \text{или} \\ MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 \end{matrix}\right\} f_{eq\,MnO_4^-} = f_{eq\,MnO_2} = 1/3$$

Показанные выше примеры поясняют также установление значения эквивалентного числа *z*. В обменных реакциях *z* отвечает суммарному заряду ионов, которые обменивает с данным веществом другой реагент. В окислительно-восстановительных реакциях (см. 7.7) эквивалентное число окислителя (восстановителя) равно числу электронов, которое принимает (отдает) одна формульная единица окислителя (восстановителя).

Примеры.

$$MnO_4^- + 5e^{2-} \longrightarrow Mn^{2+} \qquad z_{MnO_4^-} = z_{Mn^{2+}} = 5$$

$$2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2 \qquad z_{Cl^-} = 1,\ z_{Cl_2} = 2$$

Поскольку реакции между веществами в микромасштабе протекают как взаимодействие атомов, молекул и ионов, но далеко не всегда $f_{eq} = 1$, т. е. не обязательно одна формульная единица вещества реагирует с одной формульной единицей другого вещества, требуется ввести понятие об эквиваленте на атомно-молекулярном уровне.

Эквивалент — условная химическая частица в *z* раз меньшая, чем соответствующая формульная единица вещества, участвующего в конкретной реакции.

Примеры.

$$H_2SO_4 \longrightarrow SO_4^{2-} \quad 1\ \text{эквивалент}\ H_2SO_4 = 1/2\ \text{молекулы}\ H_2SO_4$$

$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} \quad 1\ \text{эквивалент}\ MnO_4^- = 1/5\ \text{иона}\ MnO_4^-$$

В макромасштабе реакции протекают как взаимодействие между различными количествами веществ, в большинстве случаев не равными друг другу, поэтому следует различать *формульное количество вещества n* и *эквивалентное количество вещества n_{eq}*, между которыми имеется следующее соотношение:

$$n_{eq} = n/f_{eq}$$

Пример. Для перехода $H_2SO_4 \longrightarrow SO_4^{2-}$ ($f_{eq} = 1/2$) формульное количество серной кислоты, равное 1 моль, отвечает эквивалентному количеству серной кислоты, равному 2 моль.

⟨Эквивалентное количество вещества, равное 1 моль, содержит число эквивалентов данного вещества, равное числу Авогадро ($6{,}02 \cdot 10^{23}$). Эквивалентные количества всех веществ, участвующих в реакции, одинаковы (вторая формулировка закона эквивалентов).

Пример. Для реакции

	$2Al(OH)_3$	$+ 3H_2SO_4$	$= Al_2(SO_4)_3$	$+ 6H_2O$
Фактор эквивалентности	$1/3$	$1/2$	$1/6$	1
Формульное количество вещества	2 моль	3 моль	1 моль	6 моль
Эквивалентное количество вещества	6 моль	6 моль	6 моль	6 моль⟩

Помимо эквивалентного количества вещества применяется понятие об *эквивалентной массе* M_{eq}, связанной с молярной массой M этого вещества соотношением:

$$M_{eq} = f_{eq}M$$

Примеры.

$$H_2SO_4 \longrightarrow SO_4^{2-} \qquad M_{eq\,H_2SO_4} = \frac{98{,}08\ (\text{г/моль})}{2} = 49{,}04\ \text{г/моль}$$

$$MnO_4^- + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} \qquad M_{eq\,MnO_4^-} = \frac{118{,}93\ (\text{г/моль})}{5} = 23{,}79\ \text{г/моль}$$

Если молярная масса — это абсолютная константа индивидуального вещества, то эквивалентная масса — константа вещества в конкретной реакции.

Примеры.

$$MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-} \qquad M_{eq\,MnO_4^-} = \frac{118{,}93\ (\text{г/моль})}{1} = 118{,}93\ \text{г/моль}$$

$$MnO_4^- + 3e^- \longrightarrow MnO_2 \qquad M_{eq\,MnO_4^-} = \frac{118{,}93\ (\text{г/моль})}{3} = 39{,}64\ \text{г/моль}$$

Между величинами m, n_{eq} и M_{eq} действительно соотношение:

$$m = n_{eq}M_{eq}$$

В литературе прошлых лет наравне с понятиями «грамм-молекула», «грамм-атом» и «грамм-ион» (замененными теперь на единое понятие — «молярная масса») встречается понятие о грамм-эквиваленте, которое идентично современному понятию об эквивалентной массе. Так, для перехода $H_2SO_4 \longrightarrow SO_4^{2-}$ 1 грамм-эквивалент H_2SO_4 — это 49,04 г H_2SO_4.

2.8. ХИМИЧЕСКИЕ ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ

В химических процессах объем реакционной смеси в отличие от ее сохраняющейся массы (см. 2.1) может изменяться, иногда довольно существенно. Это происходит, если в реакции участвуют газообразные реагенты и(или) продукты. Изменение объема каждого газа подчиняется определенным закономерностям.

Объем газа при постоянных физических условиях пропорционален массе газа.

Отсюда следует, что в химических расчетах массу газов можно заменять их объемами.

Объемные соотношения в химических реакциях между газами определяет *закон объемных отношений* *, который был установлен опытным путем французским ученым Гей-Люссаком (1808 г.):

в химических реакциях объемы газообразных веществ (реагентов и продуктов) относятся между собой как небольшие целые числа.

Примеры. 1. Одна объемная часть молекулярного водорода и такая же объемная часть молекулярного хлора образуют две объемные части хлороводорода:

H_2	+	Cl_2	→	HCl	+	HCl

2. Две объемные части диоксида серы и одна объемная часть молекулярного кислорода образуют две объемные части триоксида серы:

SO_2	+	SO_2	+	O_2	→	SO_3	+	SO_3

В каждой реакции единичный объем любого газа (показанный квадратом) один и тот же, а сама реакция протекает при постоянном давлении и температуре.

Химический газовый закон Гей-Люссака не уточняет, в виде каких частиц (атомов или молекул) участвуют одноэлементные газы в реакциях. В то время считалось, что газы состоят из атомов, а поскольку размеры атомов различных газов неодинаковы, то и число атомов в равных объемах различных газов должно быть разным; это явно противоречило экспериментальным наблюдениям Гей-Люссака. В дальнейшем это противоречие было снято, поскольку обнаружилось, что многие газы (водород, кислород, хлор и др.) состоят из двухатомных молекул.

Основным газовым законом является *закон Авогадро*, высказанный как гипотеза итальянским физиком и химиком Авогадро (1811 г.):

в равных объемах различных газов при одинаковых физических условиях содержится одно и то же число молекул.

Именно Авогадро своими исследованиями заложил основы молекулярной теории и ввел в науку представление о молекуле как о более сложной частице, чем составляющие ее атомы. Закон Авогадро объясняет простые объемные отношения реагирующих и образующихся газов, установленные ранее Гей-Люссаком.

---

* Не следует путать с физическим газовым законом, открытым Гей-Люссаком в 1802 г.: объем газа при постоянном давлении пропорционален термодинамической температуре.

Число молекул газа в 1 см³ при 101,325 кПа (1 атм) и 0 °С первым определил Лошмидт (см. 2.5), тем самым подтвердив правильность закона Авогадро.

⟨Исходя из своей гипотезы, Авогадро разработал способ определения молярной массы M_B неизвестного газа В (или пара) из измеренной относительной плотности d этого газа по другому (известному) газу А:

$$M_B = d_A M_A \qquad (p,\ T = \text{const})$$

Наиболее часто используют относительную плотность газа по водороду d_{H_2}, тогда формула для расчета молярной массы газа M_B принимает вид:

$$M_B = 2{,}016 d_{H_2} \quad \text{или} \quad M_B \approx 2 d_{H_2} \ (\text{г/моль})$$

Относительную плотность газа по водороду d_{H_2} определяют экспериментально.⟩

2.9. МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ ГАЗА

Из положений о том, что один моль любого вещества включает число частиц этого вещества, равное числу Авогадро (см. 2.5), и что равные числа частиц различных газов (атомов — для одноатомных газов) при одинаковых физических условиях содержатся в равных объемах этих газов (закон Авогадро, см. 2.8), вытекает следствие:

равные количества любых газообразных веществ при одинаковых физических условиях занимают равные объемы.

В частности, объем одного моля любого газа имеет (при p, T = const) одно и то же значение. Следовательно, уравнение реакции, протекающей с участием газов, задает не только соотношение их количеств и масс, но и объемов.

Пример. Из уравнения газовой реакции

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

следует, что 2 моль SO_2 или 2 объемные части SO_2 (отвечающие заданному количеству вещества) реагируют с 1 моль O_2 или 1 объемной частью O_2, образуя 2 моль или 2 объемных части SO_3.

Объем газа (при p, T = const), содержащий 1 моль вещества или число частиц этого вещества, равное числу Авогадро, называется *молярным объемом* (обозначение $V_м$). Молярный объем газа определяется, по указанному выше следствию из закона Авогадро, как отношение объема V порции данного газа к количеству вещества n в этой порции:

$$V_м = V/n$$

Единица молярного объема газа в СИ — кубический метр на моль (м³/моль), но чаще используются дольные единицы — литр (кубический дециметр) на моль (л/моль, дм³/моль) и миллилитр (кубический сантиметр) на моль (мл/моль, см³/моль).

В соответствии с определением молярного объема для любого газа отношение его объема V к количеству вещества n будет одинаковым при условии, что этот газ по свойствам близок к идеальному газу (см. 2.10).

При нормальных условиях (н. у.) — 101,3 кПа, 0 °С — молярный объем идеального газа равен

$$V_м = 2{,}241383 \cdot 10^{-2}\ м^3/моль \approx 22{,}4\ л/моль$$

В химических расчетах используется округленное значение 22,4 л/моль, поскольку точное значение относится к идеальному газу, а большинство реальных газов по свойствам отличаются от него. Так, реальные газы с очень низкой температурой равновесной конденсации (H_2, O_2, N_2) при нормальных условиях имеют молярный объем, почти равный 22,4 л/моль, а газы, конденсирующиеся при высоких температурах, имеют несколько меньшие значения молярного объема при нормальных условиях (для CO_2 22,26 л/моль, для NH_3 22,08 л/моль).

Зная объем некоторого газа V при заданных условиях, можно определить количество вещества n в этом объеме, и наоборот, по количеству вещества n в данной порции газа можно найти объем этой порции V:

$$n = V/V_м; \qquad V = V_м n$$

Примеры.

1. В 1 м³ некоторого газа (при н. у.) количество вещества равно:

$$n = 1000\ (л)/22{,}4\ (л/моль) = 44{,}6\ моль$$

2. Порция некоторого газа (при н. у.), количество вещества в которой равно 5,2 моль, занимает объем:

$$V = 22{,}4\ (л/моль) \cdot 5{,}2\ (моль) = 116{,}5\ л$$

Молярный объем газа (идеального) при нормальных условиях — фундаментальная физическая постоянная, которая широко используется в химических расчетах. Так, она позволяет применять объем газа вместо его массы, что очень удобно, поскольку на практике легче измерить объем газа, чем его массу.

Пример. Для реакции

	$2SO_2$	$+\ O_2$	$= 2SO_3$
Количество вещества, моль	2	1	2
Молярный объем газа при н. у., л/моль		22,4	
Объем газа, л	44,8	22,4	44,8
Суммарный объем реагентов, л	67,2		

Отсюда следует, что SO_2 и O_2 реагируют в объемном отношении 44,8 : 22,4. Из каждых 67,2 л смеси реагентов образуется 44,8 л SO_3, т. е. эта реакция протекает с уменьшением объема.

Значение молярного объема газа при нормальных условиях является коэффициентом пропорциональности между постоянными Авогадро $N_А$ и Лошмидта $N_Л$ (см. 2.5):

$$V_м = \frac{N_А}{N_Л} = \frac{6{,}02 \cdot 10^{23}\ (моль^{-1})}{2{,}69 \cdot 10^{19}\ (см^{-3})} = 2{,}24 \cdot 10^4\ см^3/моль$$

Используя значения молярного объема $V_м$ и молярную массу газа M, можно определить плотность этого газа ρ:

$$\rho = M/V_м$$

Пример. Плотность монооксида и диоксида углерода при нормальных условиях составляет:

$$\rho_{CO} = \frac{28{,}01\ (г/моль)}{22{,}4\ (л/моль)} = 1{,}25\ г/л$$

$$\rho_{CO_2} = \frac{44{,}01\ (г/моль)}{22{,}4\ (л/моль)} = 1{,}96\ г/л$$

⟨В расчетах, основанных на законе эквивалентов (см. 2.7), для газообразных веществ (реагентов, продуктов) вместо эквивалентной массы удобнее применять *эквивалентный объем*, который представляет собой отношение объема V порции данного газа к эквивалентному количеству вещества n_{eq} в этой порции:

$$V_{eq} = \frac{V}{n_{eq}} = \frac{V}{zn} = \frac{V_м}{z} \qquad (p,\ T = \mathrm{const})$$

Единица эквивалентного объема совпадает с единицей молярного объема.

Значение эквивалентного объема газа является константой данного газа только в конкретной реакции, так как зависит от фактора эквивалентности f_{eq}.

Примеры. Значения эквивалентного объема Cl_2, соответствующего молярному объему того же газа при нормальных условиях, в двух различных переходах равны:

$$2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2 \qquad V_{eq} = \frac{22{,}4\ (л/моль)}{2} = 11{,}2\ л/моль$$

$$2ClO_3^- + 10e^- \rightarrow Cl_2 \quad V_{eq} = \frac{22{,}4\ (л/моль)}{10} = 2{,}24\ л/моль⟩$$

2.10. СОСТОЯНИЕ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Частицы (атомы, молекулы) реально существующих газов обладают собственными размерами, занимают некоторый объем пространства и не вполне независимы друг от друга. Силы физического взаимодействия между частицами газа затрудняют их движение и уменьшают их подвижность. По этим причинам газовые законы и следствия из них (см. 2.8 и 2.9) достаточно строго соблюдаются только для разреженных реальных газов, для которых расстояние между частицами значительно превышает собственный размер частиц газа, а взаимодействие между частицами сведено к минимуму. При обычном (атмосферном) давлении газовые законы становятся приближенными, а при высоком давлении не выполняются совсем.

В связи с этим в науке выработано понятие о *состоянии идеального газа*, при котором частицы газа рассматриваются как геометрические точки с нулевыми размерами и не взаимодействующие друг с другом. Таким образом, идеальный газ — это абстракция, а реальный газ приближается к модели идеального газа тем в большей степени, чем больше различаются температура равновесной конденсации этого газа и температура, при которой этот газ находится.

При комнатной температуре и атмосферном давлении к идеальному состоянию приближаются такие газы, как H_2, N_2 и O_2, температуры равновесной конденсации которых равны (округленно) 20, 77 и 90 К (или —252, —196 и —183 °С). Аммиак NH_3 и диоксид серы SO_2 (температура конденсации 240 и 263 К, или —33 и —10 °С) далеки от состояния идеального газа, однако при 500 °С и выше поведение этих газов уже подчиняется (хотя и приближенно) уравнению состояния идеального газа (см. 2.11).

2.11. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Значение молярного объема газа, равное 22,4 л/моль (см. 2.9), относится к нормальным физическим условиям, под которыми понимаются давление, равное $1{,}01325 \cdot 10^5$ Па, или 1 атм, и термодинамическая температура, равная 273,15 К (или температура Цельсия, равная 0 °С).

Между значениями термодинамической температуры T, выраженной в кельвинах (обозначение К) *, и температуры Цельсия, выраженной в градусах Цельсия (обозначение °С) существует простая зависимость:

$$T\ (\text{К}) = t\ (°\text{С}) + 273{,}15$$

В практических расчетах разность $(T - t)$ можно считать равной 273 (округленно). Сравнение температурных шкал показано на рис. 2.

В химических реакциях указанные выше нормальные условия практически не реализуются. Поэтому, прежде чем проводить какие-либо расчеты или сопоставления, измеренные при некоторых других условиях объемы газов необходимо пересчитывать применительно к нормальным условиям.

Для приведения объема газа к нормальным условиям можно пользоваться *уравнением объединенного газового закона*, выведенным французским физиком Клапейроном и носящим его имя:

$$pV/T = \text{const} \qquad \text{или} \qquad pV/T = p_0V_0/T_0$$

где p, V и T — параметры некоторого состояния идеального газа; p_0, V_0 и T_0 — параметры, отвечающие нормальным условиям.

Из последнего уравнения можно рассчитать значение V_0 (объем газа при н. у.), если измерен объем V газа при некоторых других условиях:

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T}$$

Также легко пересчитать значение V_0 на условия эксперимента:

$$V = \frac{p_0V_0T}{pT_0}$$

Примеры. 1. При 20 °С и 100 кПа объем некоторого газа равен 100 см³, следовательно, при нормальных условиях он составит

$$V_0 = \frac{100\ (\text{кПа}) \cdot 100\ (\text{см}^3) \cdot 273\ (\text{К})}{(20 + 273)\ (\text{К}) \cdot 101{,}325\ (\text{кПа})} = 91{,}96\ \text{см}^3 \approx 92\ \text{см}^3\ (92\ \text{мл})$$

---

* Не правильно использовать «гибридное» обозначение кельвина как °К, это запрещено в Международной системе единиц.

$$\begin{array}{cccc} 0 & 273{,}15 & 373{,}15 & T\ K \\ -273{,}15 & 0 & 100 & t\ °C \end{array}$$

Рис. 2. Термодинамическая T(К) и практическая t(°С) шкалы температур

2. При нормальных условиях объем некоторого газа равен 100 см³, следовательно, при 20 °С и 100 кПа он составит

$$V = \frac{101{,}325\ (\text{кПа}) \cdot 100\ (\text{см}^3) \cdot (20 + 273)\ (\text{К})}{100\ (\text{кПа}) \cdot 273\ (\text{К})} =$$

$$= 108{,}75\ \text{см}^3 \approx 109\ \text{см}^3\ (109\ \text{мл})$$

Соотношение pV/T является постоянной величиной при любых заданных значениях p и T для любого измеренного объема идеального газа, следовательно, оно постоянно и для молярного объема идеального газа (см. 2.9) при нормальных условиях:

$$R = \frac{p_0 V_м}{T_0} = \frac{101{,}325\ (\text{кПа}) \cdot 22{,}41383\ (\text{л/моль})}{273{,}15\ (\text{К})} = 8{,}31441\ \frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Поскольку произведение объема на давление есть энергия $W(=pV)$, то и произведение единиц объема (м³) и давления (Па) есть единица энергии — джоуль в СИ (обозначение Дж). Следовательно, значение постоянной R в системе СИ составит:

$$R = 8{,}31441\ \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)} \approx 8{,}314\ \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

При выражении давления внесистемной единицей — физической атмосферой (атм) и объема — литром значение R составит:

$$R = \frac{1\ (\text{атм}) \cdot 22{,}41383\ (\text{л/моль})}{273{,}15\ (\text{К})} = 0{,}082057\ \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \approx 0{,}082\ \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Таким образом, для 1 моль идеального газа и, следовательно, всех реальных газов, по свойствам приближающихся к идеальной модели, при нормальных условиях значение R одно и то же. Физико-химическая константа R называется *универсальной газовой постоянной.*

Соотношение между параметрами идеального газа (давлением p, объемом V, количеством вещества n и термодинамической температурой T) описывается *уравнением Клапейрона — Менделеева*:

$$pV = nRT$$

Это уравнение устанавливает связь между давлением, объемом и температурой любой порции газа со свойствами идеальной модели, поэтому называется *уравнением состояния идеального газа.*

Уравнение состояния идеального газа позволяет проводить расчеты параметров реальных газов при физических условиях, приближающихся к нормальным условиям.

Пример. Требуется рассчитать объем 10 кг O_2 при давлении 15 МПа и температуре 20 °С. В соответствии с уравнением Клапейрона — Менделеева объем кислорода составит:

$$V = \frac{mRT}{Mp} = \frac{10000\ (\text{г}) \cdot 8{,}314\ [\text{кПа} \cdot \text{л/(моль} \cdot \text{К)}] \cdot (273 + 20)\ (\text{К})}{32{,}00\ (\text{г/моль}) \cdot 15\,000\ (\text{кПа})} =$$

$$= 50{,}75\ \text{л} \approx 51\ \text{л}.$$

2.12. РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ. СОСТАВ РАСТВОРОВ

Растворы (см. 1.11) могут иметь различный состав. Так, некоторые **жидкости** способны неограниченно смешиваться друг с другом, например этанол и вода. Другие жидкости растворяются в определенных соотношениях.

Пример. Вода и фенол при 20 °С полностью смешиваются при соотношениях:

100—92 % воды и 0—8 % фенола
28—0 % воды и 72—100 % фенола

В промежуточной области, 92—28 % воды и 8—72 % фенола образуются две разные фазы (два разных раствора), одна из которых состоит из воды, насыщенной 8 % фенола, а другая — из фенола, насыщенного 28 % воды.

При растворении **твердых веществ** и **газов** в жидкостях для каждой пары растворенное вещество — растворитель существует граница смешивания, которая характеризует растворимость вещества.

Растворимость вещества в растворителе количественно определяется составом образуемого ими насыщенного раствора.

Насыщенным раствором называется такой раствор, при добавлении в который порции растворяемого вещества оно уже больше не переходит в раствор. Таким образом, насыщенный раствор находится в контакте с избытком растворяемого вещества в виде второй фазы.

Пример. При внесении порциями нитрата калия в воду наступает момент, когда образуется насыщенный раствор, и избыток нитрата калия остается в виде второй фазы (осадка).

Каждое вещество обладает индивидуальной растворимостью в каждом растворителе. Растворимость веществ зависит от температуры.

В жидких растворителях при повышении температуры растворимость твердых веществ, как правило, возрастает, а растворимость газов снижается.

На растворимость газов сильное влияние оказывает также давление:

при повышении давления растворимость газов возрастает.

Если содержание растворенного вещества в растворе меньше растворимости этого вещества, то такой раствор является *ненасыщенным*, и в нем может раствориться еще некоторое количество того же вещества. Если количество растворяемого вещества больше, чем его растворимость, то избыточная часть растворяемого вещества остается в виде второй фазы, например для твердого вещества в виде осадка под насыщенным раствором. Возможно и такое состояние раствора, когда образование второй фазы сразу не происходит, и растворенное вещество остается в растворе, хотя растворимость этого вещества превышена. Такие растворы называются *пересыщенными*; они в большей или меньшей степени неустойчивы (метастабильны). При введении, например, «затравки» — кристаллика твердого растворяемого вещества, избыточное (по сравнению с насыщенным раствором) количество этого вещества выпадает в осадок и образуется насыщенный раствор.

Состав раствора может быть количественно задан несколькими способами.

(Часто вместо выражения «состав раствора» используют термин «концентрация раствора». В соответствии с рекомендацией ИЮПАК *концентрацией* (не раствора, а растворенного вещества) называют отношение коли-

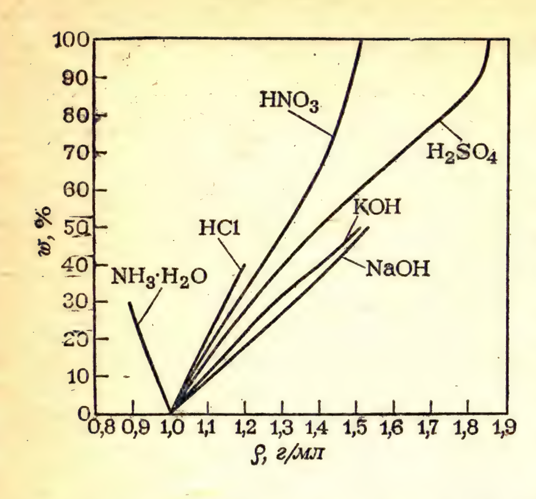


Рис. 3. Зависимость между массовым содержанием w и плотностью растворов ρ некоторых веществ при 20 °С

чества растворенного вещества или его массы к объему раствора; концентрацию обычно выражают в моль/л или г/л. Концентрация — это отношение неоднотипных величин. Те величины, которые являются отношением однотипных величин, например отношение массы растворенного вещества к массе раствора, и формально не имеют своей единицы, называются *долями.* Таким образом, состав раствора может быть передан как концентрацией, так и долей растворенного вещества.⟩

Массовая доля растворенного вещества w — это отношение массы растворенного вещества к массе раствора.

Пример. При 20 °С и в 100 кг воды растворено 15,6 г нитрата калия; массовая доля нитрата калия в этом растворе равна

$$w_{KNO_3} = \frac{15{,}6\ (г)}{15{,}6\ (г) + 100\ (г)} = 0{,}135, \quad или \quad 13{,}5\ \%\ (масс.)$$

Объемная доля растворенного вещества v — это отношение объема растворенного вещества к объему раствора.

Пример. Объемная доля этанола в 120 мл раствора, приготовленного разбавлением водой 24,5 мл спирта, равна

$$v_{сп} = \frac{24{,}5\ (мл)}{120\ (мл)} = 0{,}204, \ или \ 20{,}4\ \%\ (об.)$$

Состав раствора может быть передан также с помощью его *молярности* и *нормальности* (см. ниже), весьма распространенных в практике неорганической и аналитической химии.

Между плотностью раствора и его составом существует некоторая зависимость, которая изображается либо в графической (рис. 3), либо в табличной форме (табл. 7). Поэтому состав растворов можно установить, если измерить их плотность. Относительную плотность жидких растворов измеряют с помощью ареометров, выполненных в виде поплавков (трубка с делениями и грузом внизу). По глубине погружения в раствор поплавка находят значение относительной плотности, а затем с помощью таблицы или графика — состав раствора. На шкалах специальных ареометров (например, для водных растворов этанола, серной и азотной кислоты) нанесены непосредственно значения состава растворов, так как чаще всего необходимо узнать именно состав, а не плотность раствора.

Таблица 7. Плотность (г/мл) водных растворов некоторых веществ при 20 °С

w, %	H_2SO_4	HNO_3	HCl	NaOH	KOH	$NH_3 \cdot H_2O$
5	1,032	1,026	1,023	1,054	1,044	0,977
10	1,066	1,054	1,047	1,109	1,090	0,958
15	1,102	1,084	1,073	1,164	1,138	0,940
20	1,139	1,115	1,098	1,219	1,186	0,923
25	1,178	1,147	1,124	1,274	1,236	0,907
30	1,219	1,180	1,149	1,328	1,288	0,892
35	1,260	1,214	1,174	1,380	1,341	—
40	1,303	1,246	1,198	1,430	1,396	—
45	1,348	1,278	—	1,478	1,452	—
50	1,395	1,310	—	1,525	1,511	—
55	1,445	1,339	—	—	—	—
60	1,498	1,367	—	—	—	—
65	1,553	1,391	—	—	—	—
70	1,611	1,413	—	—	—	—
75	1,669	1,434	—	—	—	—
80	1,727	1,452	—	—	—	—
85	1,779	1,469	—	—	—	—
90	1,814	1,483	—	—	—	—
95	1,834	1,493	—	—	—	—

Плотность растворов зависит от температуры; обычно табличные и графические зависимости между составом растворов и их плотностью приводятся для 20 °С; при той же температуре осуществляется градуировка ареометров.

Молярность растворов

Молярность раствора — величина, численно равная молярной концентрации растворенного вещества, выраженной в моль/л. *Молярная концентрация c* — это отношение формульного количества растворенного вещества n к объему раствора $V_{(р)}$:

$$c = n/V_{(р)}$$

Единица молярной концентрации в СИ — моль на кубический метр (моль/м³); в химической практике чаще используется единица моль на литр (моль/л).

Пример. Молярная концентрация серной кислоты в водном растворе, равная 1 моль/л, означает, что в 1 л такого раствора содержится 1 моль H_2SO_4.

Молярность раствора записывается числовым значением молярной концентрации растворенного вещества, выраженной в моль/л, с последующей буквой *М* или словом «молярный».

Примеры. 1 *М* или одномолярный раствор, 0,1 *М* или децимолярный раствор, 0,01 *М* или сантимолярный раствор, 0,001 *М* или миллимолярный раствор.

Из определения моля (см. 2.5) следует, что в 1 л 1 *М* раствора содержится число формульных единиц вещества, равное числу Авогадро.

Пример. В 1 л 1 M раствора KNO_3 содержится $6{,}02 \cdot 10^{23}$ формульных единиц KNO_3 (точнее, число Авогадро ионов K^+ и число Авогадро ионов NO_3^- из-за полной электролитической диссоциации этой соли, см. 7.2); в 1 л 1 M раствора гидроксида бария содержится $6{,}02 \cdot 10^{23}$ формульных единиц $Ba(OH)_2$, или $6{,}02 \cdot 10^{23}$ ионов Ba^{2+} и $2(6{,}02 \cdot 10^{23})$ ионов OH^-.

Молярная концентрация c и молярная масса M (см. 2.6) растворенного вещества связаны следующим соотношением:

$$c \text{ (моль/л)} \cdot M \text{ (г/моль)} = m \text{ (г)}/V_{(р)} \text{ (л)}$$

где m — масса растворенного вещества; $V_{(р)}$ — объем раствора.

Частное в правой части этого соотношения есть *массовая концентрация* растворенного вещества c, следовательно

$$c \text{ (г/л)} = c \text{ (моль/л)} \cdot M \text{ (г/моль)}$$

Пример. Гидроксид натрия NaOH имеет молярную массу $M = 40{,}00$ г/моль. В 0,1 M растворе этого вещества массовая концентрация NaOH равна

$$0{,}1 \text{ (моль/л)} \cdot 40 \text{ (г/моль)} = 4 \text{ г/л.}$$

Для приготовления такого раствора в мерную колбу вместимостью 1 л вносят 4 г гидроксида натрия, наполняют колбу примерно до половины водой, тщательно перемешивают (до полного растворения) и доводят объем раствора водой до 1 л.

Если в химической реакции, протекающей в растворе, формульные количества реагентов оказываются равными, т. е. равны их эквивалентные числа, то для проведения реакции можно взять равные объемы растворов этих реагентов с одинаковой молярностью.

Пример. Для проведения реакции

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

необходимо и достаточно взять 25 мл 0,1 M раствора хлороводорода и смешать с 25 мл 0,1 M раствора гидроксида натрия.

Использование определенных объемов растворов вместо масс реагентов лежит в основе метода аналитической химии, называемого объемным анализом (см. 2.13). Для возможности сравнения объемов растворов реагентов, имеющих разные эквивалентные числа, вместо молярности используется другой способ выражения состава растворов, называемый нормальностью.

Нормальность растворов

Нормальность раствора — величина, численно равная эквивалентной концентрации растворенного вещества, выраженной в моль/л. *Эквивалентная концентрация* c_{eq} — это отношение эквивалентного количества растворенного вещества n_{eq} (см. 2.7) к объему раствора $V_{(р)}$:

$$c_{eq} = n_{eq}/V_{(р)}$$

Единица эквивалентной концентрации — моль на кубический метр (моль/м³); в химической практике используется единица моль на литр (моль/л).

Пример. Эквивалентная концентрация серной кислоты в водном растворе, равная 1 моль/л, означает, что в 1 л такого раствора содержится 1 моль эквивалентов H_2SO_4.

Нормальность раствора в расчетных формулах обозначается символом N, а числовое значение нормальности принято указывать числовым значением эквивалентной концентрации растворенного вещества (в моль/л) с последующей буквой н. или словом «нормальный», например, 1 н., или однонормальный раствор.

Из определения моля следует, что в 1 л 1 н. раствора содержится число эквивалентов вещества, равное числу Авогадро.

Пример. В 1 л 1 н. раствора серной кислоты, используемого для перехода $H_2SO_4 \longrightarrow SO_4^{2-}$, содержится $6{,}02 \cdot 10^{23}$ эквивалентов H_2SO_4, т. е. $^1/_2$ молекулы H_2SO_4 (фактор эквивалентности H_2SO_4 равен $^1/_2$). Аналогично, 1 л 1 н. раствора перманганат-ионов, применяемого для проведения перехода $MnO_4^- + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}$, содержит $6{,}02 \cdot 10^{23}$ эквивалентов или $^1/_5$ иона MnO_4^- (фактор эквивалентности MnO_4^- в данном переходе равен $^1/_5$).

Поскольку эквивалентное и формульное количества вещества связаны отношением $n_{eq} = n/f_{eq}$ (см. 2.7), то эквивалентную концентрацию растворенного вещества c_{eq} можно представить как отношение молярной концентрации c к фактору эквивалентности f_{eq} этого вещества в данной конкретной реакции:

$$c_{eq} = c/f_{eq}$$

Пример. 1 M раствор серной кислоты, используемый для проведения перехода $H_2SO_4 + 2e^- \rightarrow SO_2$ ($f = ^1/_2$), будет одновременно двунормальным (2 н.), а такой же раствор, используемый для проведения перехода $H_2SO_4 + 8e^- \rightarrow H_2S$ ($f = ^1/_8$), будет восьминормальным (8 н.). Наоборот, 1 н. раствор серной кислоты, используемый для указанных реакций, будет соответственно 0,5-молярным (0,5 M) и 0,125-молярным (0,125 M). Для вещества с $f_{eq} = 1$ значения эквивалентной и молярной концентрации совпадают ($c_{eq} = c$).

Следует еще раз подчеркнуть, что молярность раствора данного вещества определяется методикой приготовления раствора (количеством растворенного вещества и растворителя) и не зависит от реакции, в которой это вещество будет участвовать. Наоборот, нормальность раствора зависит от реакции, так как одно и то же вещество в различных реакциях может иметь разные значения эквивалентного числа. Нельзя приготовить раствор вещества заданной нормальности, не зная, в какой реакции это вещество будет участвовать, ибо это не даст возможности рассчитать требуемое формульное количество вещества.

Для объемного анализа (см. 2.13) важным является следующее положение:

равные объемы растворов одинаковой нормальности содержат равные эквивалентные количества растворенных веществ.

Пример. В 25 мл 1 н. растворов NaOH и H_2SO_4 содержатся эквивалентные количества этих веществ, равные 0,025 моль NaOH и 0,025 моль H_2SO_4. Смешивание равных объемов растворов с одинаковой нормальностью всегда приводит к появлению в смеси одинаковых эквивалентных количеств

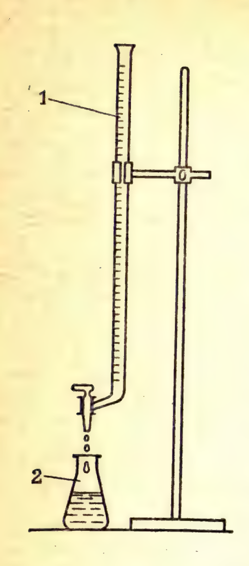


Рис. 4. Установка для кислотно-основного титрования:
1 — бюретка для раствора с известной концентрацией кислоты или щелочи; *2* — стакан с титруемым раствором (с неизвестной концентрацией щелочи или кислоты)

реагентов, т. е. количеств реагентов в таком отношении, которое определяется стехиометрическим уравнением данной реакции.

2.13. РАСЧЕТЫ В ОБЪЕМНОМ АНАЛИЗЕ

Термином *объемный анализ* (или волюмометрия, объемный титриметрический анализ) обозначаются количественные методы аналитической химии, выполнение которых основано на следующем принципе. К измеренному объему исследуемого, или титруемого раствора, значение эквивалентной концентрации c_{eq} вещества в котором неизвестно и должно быть установлено, добавляют по каплям *титрант* — титрованный раствор, значение c_{eq} растворенного вещества в котором точно известно, при этом между веществом исследуемого раствора и веществом титранта протекает определенная реакция. Титрант добавляют до тех пор, пока реакция не закончится. Этот аналитический процесс называется *титрованием* (рис. 4). Зная использованный объем титранта, рассчитывают концентрацию (эквивалентную, а если нужно, то и молярную) растворенного вещества в исследуемом растворе.

К титриметрическим методам относятся методы кислотно-осно́вного, осадительного, комплексообразовательного и окислительно-восстановительного титрования. Наиболее широко применяется *кислотно-осно́вное титрование* (метод нейтрализации), в котором при анализе раствора кислоты титрантом служит раствор щелочи (*ацидиметрия*) или при анализе раствора щелочи титрантом служит раствор кислоты (*алкалиметрия*). Точка эквивалентности (конечная точка титрования) устанавливается с помощью кислотно-основных индикаторов; для сильных кислот и оснований в точке эквивалентности образуется нейтральный раствор (pH = 7).

При расчетах по результатам кислотно-основного титрования исходят из того, что объемы исследуемого раствора $V_{(p)}$ вещества B и титранта, содержащего вещество A, в точке эквивалентности обратно пропорциональны нормальностям этих растворов N:

$$\frac{V_{(p)\,B}}{V_{(p)\,A}} = \frac{N_A}{N_B} \quad \text{или} \quad V_{(p)\,B}N_B = V_{(p)\,A}N_A$$

Используя эти соотношения, находят нормальность раствора исследуемого вещества B. Массу вещества B, растворенного в заданном объеме исследуемого раствора $V_{(p)B}$, рассчитывают по уравнению:

$$m_B = M_{eq\,B}c_{eq\,B}V_{(p)\,B}$$

где M_{eqB} — эквивалентная масса вещества B, равная произведению молярной массы M_B на фактор эквивалентности этого вещества f_{eqB}.

Для расчета массы вещества В удобно применять соотношение, получаемое из двух предыдущих выражений:

$$m_B = M_{eq\ B} c_{eq\ A} V_{(p)\ A} = M_B f_{eq\ B} c_{eq\ A} V_{(p)\ A}$$

Таким образом, по известной нормальности титранта (раствора вещества А) и использованному объему титранта находят массу растворенного вещества во взятом объеме исследуемого раствора.

П р и м е р. На титрование 65 мл раствора серной кислоты пошло 16,25 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Требуется определить концентрацию и массу серной кислоты в растворе. Нормальность исследуемого раствора серной кислоты составляет

$$N_{H_2SO_4} = \frac{N_{NaOH} V_{(p)\ NaOH}}{V_{(p)\ H_2SO_4}} = \frac{0{,}1 \cdot 16{,}25\ (\text{мл})}{65\ (\text{мл})} = 0{,}025\ \text{н.}$$

Следовательно, эквивалентная концентрация серной кислоты в исследуемом растворе равна $c_{eq\ H_2SO_4} = 0{,}025$ моль/л.

Масса серной кислоты во взятом на титрование объеме раствора равна:

$$m_{H_2SO_4} = M_{H_2SO_4} f_{eq\ H_2SO_4} c_{eq\ NaOH} V_{(p)\ NaOH} =$$
$$= 98{,}08\ (\text{г/моль}) \cdot {}^1/_2 \cdot 0{,}1\ (\text{моль/л}) \cdot 16{,}25\ (\text{мл}) = 0{,}0797\ \text{г}$$

Таким образом, был исследован 0,025 н. раствор серной кислоты, в 65 мл которого содержалось 79,7 мг H_2SO_4.

2.14. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ПО УРАВНЕНИЯМ РЕАКЦИЙ

На основе закона сохранения массы (см. 2.1) и закона постоянства состава (см. 2.4) для необратимой (полностью протекающей) реакции можно рассчитать по известному значению массы одного из веществ (реагента или продукта) значения массы всех остальных веществ, участвующих в реакции. Уравнение реакции должно быть точно известно. Такие расчеты являются предметом раздела химии, называемого *стехиометрией.*

Стехиометрические расчеты по уравнениям реакций основаны на соотношении:

$$m_A/m_B = n_A M_A / n_B M_B$$

где А — формула вещества в реакции, значение массы m_A которого известно; В — формула любого другого вещества (реагента, продукта) в реакции, значение массы m_B которого необходимо найти; n_A и n_B — количества веществ, численно равные стехиометрическим коэффициентам при формулах соответствующих веществ в уравнении реакции.

Искомую величину m_B рассчитывают по уравнению:

$$m_B = m_A n_B M_B / n_A M_A$$

Решение типовой задачи по нахождению массы одного из реагентов (или продуктов) включает следующие последовательные этапы.

1. Составляют и проверяют уравнение химической реакции (см. 1.10).

Пример. $3Fe_3O_4 + 8Al = 9Fe + 4Al_2O_3$

Вещество с брутто-формулой Fe_2O_3 отвечает составу $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$, т. е. является оксидом дижелеза(III)-железа(II). Указанная реакция является примером алюминотермических процессов (см. 13.4).

2. По условию задачи устанавливают, масса какого вещества задана и массу каких веществ требуется определить. В приведенном примере необходимо определить массу реагентов (Fe_3O_4 и Al), если известна масса одного из продуктов — железа (500 г).

3. Рассчитывают значения молярной массы веществ, участвующих в реакции.

$$M_{Al} = 26{,}98 \text{ г/моль}, \quad M_{Fe_3O_4} = 231{,}54 \text{ г/моль}, \quad M_{Fe} = 55{,}85 \text{ г/моль}$$

4. Устанавливают значения стехиометрических количеств тех же веществ.

$$n_{Al} = 8 \text{ моль}, \quad n_{Fe_3O_4} = 3 \text{ моль}, \quad n_{Fe} = 9 \text{ моль}$$

5. Записывают расчетные формулы, подставляют значения известных величин и находят значения искомых величин.

$$m_{Al} = \frac{m_{Fe} n_{Al} M_{Al}}{n_{Fe} M_{Fe}} = \frac{500 \text{ (г)} \cdot 8 \text{ (моль)} \cdot 26{,}98 \text{ (г/моль)}}{9 \text{ (моль)} \cdot 55{,}85 \text{ (г/моль)}} = 214{,}7 \text{ г}$$

$$m_{Fe_3O_4} = \frac{m_{Fe} n_{Fe_3O_4} M_{Fe_3O_4}}{n_{Fe} M_{Fe}} = \frac{500 \text{ (г)} \cdot 3 \text{ (моль)} \cdot 231{,}54 \text{ (моль)}}{9 \text{ (моль)} \cdot 55{,}85 \text{ (г/моль)}} = 691{,}0 \text{ г}$$

6. Формулируют ответ задачи. В данном примере для получения 500 г железа в соответствии со стехиометрией данной реакции необходимо взять 214,7 г Al и 691,0 г Fe_3O_4.

Если участниками реакции являются газы, то для упрощения стехиометрических расчетов (при заданном или искомом значении объема газа) используют значение молярного объема газа $V_м$ (см. 2.9) вместо его молярной массы.

Пример. Требуется определить массу хлората калия, при термическом разложении которого собрано 25 л (н. у.) кислорода. Записывают уравнение реакции и значения исходных величин:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

$n_{KClO_3} = 2$ моль; $n_{O_2} = 3$ моль

$M_{KClO_3} = 122{,}55$ г/моль; $V_{O_2} = 25$ л (н. у.)

$V_м = 22{,}4$ л/моль (н. у.)

Рассчитывают массу хлората калия:

$$m_{KClO_3} = \frac{V_{O_2} n_{KClO_3} M_{KClO_3}}{n_{O_2} V_м} = \frac{25 \text{ (л)} \cdot 2 \text{ (моль)} \cdot 122{,}55 \text{ (г/моль)}}{3 \text{ (моль)} \cdot 22{,}4 \text{ (л/моль)}} = 91{,}2 \text{ г}$$

Таким образом, в соответствии со стехиометрией данной реакции для получения 25 л O_2 необходимо взять 91,2 г $KClO_3$.

Во многих стехиометрических расчетах приходится использовать данные по составу растворов.

Пример. При взаимодействии 1 кг известняка, содержащего 95 % карбоната кальция, с 25 %-ой хлороводородной кислотой, образуется диоксид

углерода. Требуется рассчитать объем полученного газа (для н. у.) и объем использованной кислоты, если ее плотность при 20 °С равна 1124 г/л.

Записывают уравнение реакции и значения исходных величин:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

$n_{CaCO_3} = 1$ моль	$n_{HCl} = 2$ моль	$n_{CO_2} = 1$ моль
$M_{CaCO_3} = 100{,}09$ г/моль	$M_{HCl} = 36{,}46$ г/моль	$V_м = 22{,}4$ л/моль,(н. у.)
$w_{CaCO_3} = 0{,}95$	$w_{HCl} = 0{,}25$	
$m_{изв} = 1000$ г	$\rho_{(р)\,HCl} = 1124$ г/л	

Рассчитывают объем диоксида углерода и объем кислоты:

$$V_{CO_2} = \frac{m_{CaCO_3} n_{CO_2} V_м}{n_{CaCO_3} M_{CaCO_3}} = \frac{0{,}95 \cdot 1000\ (г) \cdot 1\ (моль) \cdot 22{,}4\ (л/моль)}{1\ (моль) \cdot 100{,}09\ (г/моль)} = 212{,}6\ л$$

$$V_{(р)\,HCl} = \frac{m_{рHCl}}{\rho_{(р)\,HCl}} = \frac{m_{HCl}}{w_{HCl}\rho_{(р)\,HCl}} = \frac{m_{CaCO_3} n_{HCl} M_{HCl}}{n_{CaCO_3} M_{CaCO_3} w_{HCl} \rho_{(р)\,HCl}} =$$

$$= \frac{0{,}95 \cdot 1000\ (г) \cdot 2\ (моль) \cdot 36{,}46\ (г/моль)}{1\ (моль) \cdot 100{,}09\ (г/моль) \cdot 0{,}25 \cdot 1124\ (г/л)} = 2{,}46\ л$$

Таким образом, в соответствии со стехиометрией реакции получено (при н. у.) 212,6 л CO_2 и затрачено 2,46 л 25 %-й хлороводородной кислоты.

В последней задаче можно рассчитать также объем выделившегося CO_2 при других, например комнатных, условиях. Для пересчета объема при нормальных условиях на значение объема при заданных условиях используют уравнение объединенного газового закона (см. 2.11).

3. ЭНЕРГЕТИКА И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

3.1. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ. ЭНТАЛЬПИЯ РЕАКЦИИ

Каждое вещество, точнее химическая термодинамическая система *, при постоянных физических условиях (давление p, температура T) обладает определенным запасом энергии, называемым *внутренней энергией* (обозначение U). (Внутренняя энергия системы, содержащей только это вещество, представляет собой энергию хаотического (теплового) движения всех микрочастиц вещества и энергию взаимодействия этих частиц, но не включает кинетическую энергию движения системы как целого и ее потенциальную энергию во внеш-

---

* *Термодинамическая система* — произвольно выбранная часть пространства, содержащая одно или несколько веществ. От окружающей (внешней) среды система отделена реальной или воображаемой оболочкой (поверхностью раздела). Для *неизолированных систем* (закрытых, открытых) возможна передача энергии через поверхность раздела. Для *изолированных систем* обмен энергией с окружающей средой невозможен. Абсолютно изолированные системы являются лишь полезной абстракцией и реально не существуют. — *Прим. ред.*

них силовых полях.⟩ Внутренняя энергия — это *функция состояния* системы и ее не следует путать с *параметрами* (физическими условиями) существования вещества — температурой и давлением (или объемом V). Значения p, T и V доступны для непосредственного измерения, а определить запас внутренней энергии вещества невозможно. Для химии интерес представляет не само абсолютное значение внутренней энергии, а *изменение внутренней энергии* ΔU, вызванное изменением состояния вещества, в частности химическим изменением состояния вещества, происходящим при химических процессах. Таким образом, величина ΔU есть результат протекания в системе любого процесса.

Изменение внутренней энергии веществ, участвующих в химической реакции, при постоянном объеме принято кратко называть *внутренней энергией реакции* *. Поскольку все химические реакции сопровождаются перераспределением (обменом) внутренней энергии, сумма внутренней энергии продуктов отличается от суммы внутренней энергии реагентов на значение внутренней энергии реакции:

$$\Delta U = \sum U_{\text{прод}} - \sum U_{\text{реаг}}$$

Единицей внутренней энергии, как и энергии вообще, в СИ является джоуль (обозначение Дж). В химической практике, где расчеты ведут на молярные количества реагентов и продуктов, более удобна кратная единица — килоджоуль (кДж). Ранее использовалась и до сих пор еще встречается внесистемная единица энергии — термохимическая калория (обозначение $\text{кал}_{\text{тх}}$); эта единица применяется в основном для выражения количества теплоты. Соотношение между этими единицами таково:

$$1\ \text{кал}_{\text{тх}} = 4{,}1840\ \text{Дж (точно)}$$
$$1\ \text{Дж} = 1/4{,}1840\ \text{кал}_{\text{тх}}\ \text{(точно)} \approx 0{,}239\ \text{кал}_{\text{тх}}$$

Изменение ΔU в каком-либо процессе представляет собой разность количества теплоты Q, которым химическая реакция обменивается с окружающей средой при теплопередаче, и совершенной работы A:

$$\Delta U = Q - A$$

⟨Уравнение $\Delta U = Q - A$ выражает *первый закон термодинамики*, т. е. закон сохранения энергии как меры движения материи в применении к процессам, в которых происходит теплопередача. Согласно этому закону внутренняя энергия является однозначной функцией состояния вещества (или совокупности веществ) и зависит только от параметров состояния, тогда как по отдельности каждая из величин, определяющих внутреннюю энергию (теплота Q, работа A) зависит от пути процесса, переводящего реагенты в продукты.⟩

Теплота Q, выделившаяся или поглощенная в химической реакции, называется *тепловым эффектом реакции*. Его можно измерить в специальных приборах — *калориметрах*.

Если тепловой эффект реакции определен при постоянном объеме (обозначение Q_V), а единственным видом работы является работа расширения

---

* В советской научно-технической литературе этот термин не используется. — *Прим. ред.*

$A = p\Delta V$, которая при $V = \text{const}$ равна нулю, то фактически будет определено и значение ΔU, т. е. $Q_V = \Delta U$. При проведении реальных химических реакций поддерживать объем постоянным затруднительно, особенно в реакциях с участием газообразных веществ, количества и объем которых меняются при переходе от реагентов к продуктам. Чаще химические реакции протекают так, что изменение объема приспосабливается к постоянному давлению (например, атмосферному).

Если тепловой эффект химической реакции определен при постоянном давлении (обозначение Q_p), то он равен:

$$Q_p = \Delta U + A = \Delta U + p\,\Delta V$$

где $A = p\Delta V$ — работа, произведенная в результате реакции по изменению объема против внешнего давления ($p = \text{const}$).

В этих условиях значение Q_p характеризует конкретную химическую реакцию, протекающую без изменения давления. Тепловой эффект реакции при постоянном давлении называют *энтальпией реакции* (обозначение ΔH):

$$\Delta H = \Delta U + p\,\Delta V$$

Единица энтальпии в СИ джоуль (Дж); в химии чаще используется кратная единица — килоджоуль (кДж).

Встречающееся в старой литературе обозначение теплового эффекта реакции через Q (без индекса) обычно относится к условию $p = \text{const}$, т. е. характеризует энтальпию реакции ΔH.

Для сравнения тепловых эффектов различных реакций, а следовательно, внутренних энергий и энтальпий, значения этих величин необходимо приводить к одинаковым условиям (давлению, температуре). В качестве *стандартных условий* выбрано нормальное атмосферное давление ($1{,}013 \cdot 10^5$ Па, или 1 атм) при постоянной температуре для реакций без участия газов [для газовых систем давление каждого газа — реагента и (или) продукта должно быть равно 1 атм]. Величины ΔU и ΔH в этих условиях называют *стандартными* и обозначаются ΔU_T°, ΔH_T° (верхний индекс отвечает стандартному давлению, нижний индекс — стандартной температуре). Обычно значения ΔH_T° приводятся для различных температур, например, ΔH_{200}°, ΔH_{400}°, ΔH_{600}° и т. д. Наибольшее число значений ΔH_T° относится (по международному соглашению) к 298,15 K (25 °C); далее в тексте значения $\Delta H_{298,15}^\circ$ обозначаются просто как ΔH° и используются в практических расчетах. ⟨В первом приближении можно принять, что значения ΔH° мало зависят от температуры.

Стандартное давление требует пояснения, когда речь идет о газовых реакциях. Постоянство давления каждого газообразного реагента или продукта — это условие, подразумевающее, что концентрации этих веществ постоянны; однако реакция протекает и количества реагентов уменьшаются, а количества продуктов возрастают. Следовательно, неизменный состав реакционной смеси возможен только при допущении, что общее количество каждого вещества в системе значительно больше, чем реагирующее количество этого вещества, что и обеспечивает условие $p = \text{const}$.⟩

Химические реакции, сопровождающиеся выделением теплоты в окружающую среду, называются *экзотермическими* (Q_V или Q_p меньше нуля). Для

экзотермических реакций $\Delta U < 0$, т. е. запас энергии продуктов оказывается меньшим, чем запас энергии реагентов. Аналогично, энтальпия экзотермической реакции меньше нуля (отрицательна), $\Delta H < 0$; другими словами, реакционная система в целом [реагенты и(или) продукты в зависимости от обратимости или необратимости реакции] уменьшает свой запас энергии, что проявляется в нагревании сначала реакционной смеси, а затем и окружающей среды.

Химические реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты из окружающей среды, называются *эндотермическими* (Q_V или Q_p больше нуля). Для эндотермических реакций $\Delta U > 0$, т. е. запас энергии продуктов больше, чем запас энергии реагентов. Аналогично, значение энтальпии эндотермической реакции больше нуля (положительно), $\Delta H > 0$; другими словами, реакционная система в целом [реагенты и (или) продукты] увеличивает свой запас энергии, что проявляется в охлаждении сначала реакционной смеси, а затем и окружающей среды.

Пример. Взаимодействие раскаленного кокса с водяным паром (образование водяного газа) является эндотермической реакцией (сопровождается охлаждением кокса):

$$C_{(т)} + H_2O_{(г)} = CO_{(г)} + H_{2\,(г)}; \qquad \Delta H^\circ = +132 \text{ кДж}$$

Чтобы процесс не прекратился, периодически через кокс продувают воздух, при этом протекает экзотермическая реакция:

$$2C_{(т)} + O_{2\,(г)} = 2CO_{(г)}; \qquad \Delta H^\circ = -220 \text{ кДж}$$

При протекании обратимых процессов значение ΔH° прямой реакции численно равно и обратно по знаку значению ΔH° обратной реакции; так, если прямая реакция экзотермическая, то обратная реакция будет эндотермической.

Пример. Равновесие Будуара (образование монооксида углерода из угля и диоксида углерода) — эндотермический процесс:

$$CO_{2\,(г)} + C_{(т)} \rightleftarrows 2CO_{(г)}; \qquad \Delta H^\circ = +173 \text{ кДж}$$

а обратная реакция, т. е. разложение CO, — экзотермическая:

$$2CO_{(г)} \rightleftarrows CO_{2\,(г)} + C_{(т)}; \qquad \Delta H^\circ = -173 \text{ кДж}$$

Уравнение химической реакции, в котором приведено значение энтальпии этой реакции и указаны агрегатные состояния реагентов и продуктов, называется *термохимическим.*

Существует два способа записи термохимических уравнений: термохимический и термодинамический. Согласно современному термодинамическому способу тепловой эффект реакции (в виде энтальпии реакции ΔH°) записывается отдельно, после точки с запятой, от химического уравнения (см. примеры выше). В соответствии с более старым термохимическим способом тепловой эффект реакции (обычно Q_p) указывают непосредственно в уравнении химической реакции. При этом, если теплота передается от системы во внешнюю среду, то ее значение записывается в виде слагаемого в правой части уравнения (после продуктов):

$$2C_{(т)} + O_{2\,(г)} = 2CO_{(г)} + 220 \text{ кДж}$$

Если же теплота передается из внешней среды в систему, то применяются две альтернативные записи:

$$C_{(т)} + H_2O_{(г)} + 132 \text{ кДж} = CO_{(г)} + H_{2\,(г)}$$

или

$$C_{(т)} + H_2O_{(г)} = CO_{(г)} + H_{2\,(г)} - 132 \text{ кДж}$$

Таким образом, при указании теплового эффекта реакции в правой части уравнения его значения для экзотермических реакций положительны, для эндотермических реакций — отрицательны.

В отличие от современной термодинамической системы знаков ($\Delta H < 0$ — экзотермические реакции, $\Delta H > 0$ — эндотермические реакции) энергообмен между системой и окружающей средой в старом способе указания знаков рассматривается относительно внешней среды, которая при $Q_p < 0$ нагревается, а при $Q_p > 0$ охлаждается. Поэтому следует быть внимательным при пользовании литературой прошлых лет по термохимии и вначале необходимо удостовериться, по какому способу записаны термохимические уравнения.

3.2. ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА

Энтальпия реакции образования многоэлементного соединения из простых веществ, отнесенная к 1 моль продукта реакции, называется *энтальпией образования вещества* (обозначение $\Delta H^\circ_{\text{B}}$ для энтальпии образования вещества B в стандартных условиях). Единица энтальпии образования вещества в СИ — джоуль на моль (Дж/моль), в химии используется более удобная кратная единица — килоджоуль на моль (кДж/моль).

Примеры. 1. Энтальпия образования газообразного диоксида углерода равна $\Delta H^\circ_{CO_2} = -393$ кДж/моль, так как

$$C_{(т)} + O_{2\,(г)} = CO_{2\,(г)}; \qquad \Delta H^\circ = -393 \text{ кДж}$$

т. е. при образовании 1 моль CO_2 по этой реакции выделяется во внешнюю среду теплота, равная 393 кДж.

2. Из термохимического уравнения газовой реакции

$$2N_{2\,(г)} + 5O_{2\,(г)} = 2N_2O_{5\,(г)}; \qquad \Delta H^\circ = +22 \text{ кДж}$$

следует, что $\Delta H^\circ_{N_2O_5} = +22$ (кДж) : 2 (моль) $= +11$ кДж, т. е. при образовании 1 моль N_2O_5 в этой реакции из внешней среды в систему передается теплота, равная 11 кДж.

Энтальпия образования простых веществ принята равной нулю, причем нулевое значение энтальпии образования простого вещества приписывается одному, точно определенному состоянию этого вещества, называемому базовым (эталонным состоянием). Это может быть одно из агрегатных состояний (обычно существующее при 25 °С). Например, для твердого иода I_2, устойчивого при комнатной температуре, $\Delta H^\circ_{I_2\,(т)} = 0$ кДж/моль, а для жидкого и газообразного иода энтальпия образования уже не равна нулю, а составляет $\Delta H^\circ_{I_2\,(ж)} = 22$ кДж/моль и $\Delta H_{I_2\,(г)} = 62$ кДж/моль. За базовое со-

Таблица 8. Стандартная энтальпия образования ΔH°_B и стандартная энтропия S°_B некоторых веществ при 298,15 К

Обозначения: (г.) — газ, (ж.) — жидкость, (т.) — твердое вещество

Вещество	ΔH°_B, кДж/моль	S°_B, Дж/(моль·К)	Вещество	ΔH°_B, кДж/моль	S°_B, Дж/(моль·К)
Ag (т.)	0	43	$FeCl_3$ (т.)	−397	142
AgCl (т.)	−127	96	$(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$ (т.)	−1118	146
$AgNO_3$ (т.)	−124	141	FeO (т.)	−266	57
Ag_2O (т.)	−31	121	Fe_2O_3 (т.)	−824	87
Al (т.)	0	28	FeS (т.)	−101	60
$AlCl_3$ (т.)	−704	111	$Fe(S_2)$ (т.)	−174	53
Al_2O_3 (т.)	−1675	51	$FeSO_4$ (т.)	−928	108
$Al_2(SO_4)_3$ (т.)	−3441	239	H (г.)	+218	115
Ba (т.)	0	61	H_2 (г.)	0	131
$BaCO_3$ (т.)	−1201	112	HCHO (г.)	−116	219
$Ba(NO_3)_2$ (т.)	−979	214	HCOOH (ж.)	−425	129
BaO (т.)	−538	70	HCl (г.)	−92	187
$BaSO_4$ (т.)	−1458	132	HNO_3 (ж.)	−174	156
Be (т.)	0	10	H_2O (г.)	−242	189
$BeCl_2$ (т.)	−491	83	H_2O (ж.)	−286	70
Br (г.)	+112	175	H_2O (т.)	−292	39
Br_2 (г.)	+31	245	H_2O_2 (ж.)	−187	110
Br_2 (ж.)	0	152	H_3PO_4 (ж.)	−1267	201
C (графит)	0	6	H_3PO_4 (т.)	−1279	110
C (алмаз)	+2	2	H_2S (г.)	−21	206
CCl_4 (ж.)	−135	216	H_2SO_4 (ж.)	−814	157
CH_4 (г.)	−75	186	Hg (г.)	+61	175
C_2H_2 (г.)	+226	200	Hg (ж.)	0	76
C_2H_4 (г.)	+55	232	$HgCl_2$ (т.)	−225	146
C_2H_6 (г.)	−85	229	Hg_2Cl_2 (т.)	−266	192
C_6H_6 (ж.)	+49	175	HgO (т.)	−90	70
CH_3CHO (г.)	−166	264	I (г.)	+107	181
CH_3COOH (ж.)	−484	160	I_2 (г.)	+62	261
CH_3OH (ж.)	−239	127	I_2 (ж.)	+22	137
C_2H_5OH (ж.)	−277	161	I_2 (т.)	0	116
CO (г.)	−110	198	K (г.)	+89	160
CO_2 (г.)	−393	214	K (ж.)	+2	71
CS_2 (ж.)	+88	151	K (т.)	0	65
Ca (т.)	0	42	KCN (т.)	−114	128
$CaCO_3$ (кальцит)	−1207	92	K_2CO_3 (т.)	−1150	156
$CaCl_2$ (т.)	−794	114	KCl (т.)	−437	82
CaO (т.)	−635	40	$KClO_3$ (т.)	−399	143
$Ca(OH)_2$ (т.)	−985	83	$KClO_4$ (т.)	−433	151
$CaSO_4$ (т.)	−1434	107	$KMnO_4$ (т.)	−829	172
Cl (г.)	+122	165	KNO_3 (т.)	−495	133
Cl_2 (г.)	0	223	K_2O (т.)	−363	94
Cu (т.)	0	33	KOH (т.)	−425	79
CuCl (т.)	−136	87	K_2SO_4 (т.)	−1438	176
$CuCl_2$ (т.)	−216	108	Mg (т.)	0	33
$CuSO_4$ (т.)	−770	112	$MgCO_3$ (т.)	−1096	66
F (г.)	+79	159	$MgCl_2$ (т.)	−641	90
F_2 (г.)	0	203	$MgSO_4$ (т.)	−1280	92
Fe (т.)	0	27	N (г.)	+473	153
$FeCl_2$ (т.)	−342	118			

Вещество	ΔH°_B, кДж/моль	S°_B, Дж/(моль·К)	Вещество	ΔH°_B, кДж/моль	S°_B, Дж/(моль·К)
N_2 (г.)	0	192	PCl_5 (г.)	−375	364
NH_3 (г.)	−46	192	P_4O_{10} (т.)	−2984	229
NH_4Cl (т.)	−315	95	Pb (т.)	0	65
NO (г.)	+91	211	$PbCl_2$ (т.)	−359	136
NO_2 (г.)	+33	240	PbO (глёт)	−219	66
N_2O (г.)	+82	220	PbO_2 (т.)	−277	72
N_2O_3 (г.)	+83	312	$(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4$(т.)	−723	211
N_2O_4 (г.)	+9	304			
N_2O_4 (ж.)	−19	209	$PbSO_4$ (т.)	−920	149
N_2O_5 (г.)	+11	356	S (г.)	+279	168
Na (т.)	0	51	S (ромб.)	0	32
Na_2CO_3 (т.)	−1132	135	SO_2 (г.)	−297	248
NaCl (т.)	−411	72	SO_3 (г.)	−396	257
$NaClO_3$ (т.)	−338	223	SO_3 (ж.)	−468	122
$NaClO_4$ (т.)	−382	142	SO_3 (т.)	−455	52
$NaHCO_3$ (т.)	−914	102	Si (т.)	0	19
$NaNO_3$ (т.)	−469	117	$SiCl_4$ (ж.)	−687	240
Na_2O (т.)	−418	75	SiO_2 (кварц)	−912	41
Na_2O_2 (т.)	−510	95	Sn (белое)	0	52
NaOH (т.)	−425	64	Sn (серое)	−2	44
Na_2SO_4 (т.)	−1388	149	$SnCl_2$ (т.)	−331	132
O (г.)	+249	161	$SnCl_4$ (ж.)	−511	259
O_2 (г.)	0	205	SnO (т.)	−286	56
O_3 (г.)	+143	239	SnO_2 (т.)	−581	52
P (г.)	+316	163	Zn (т.)	0	42
P (белый)	0	41	$ZnCl_2$ (т.)	−415	109
P (красный)	−17	23	ZnO (т.)	−351	44
P (черный)	−38	23	$ZnSO_4$ (т.)	−980	110
PCl_3 (ж.)	−319	217			

стояние может быть принята также одна из полиморфных твердых модификаций, например графит — для твердого углерода, для которого ΔH° (графит) = 0 кДж/моль, тогда как энтальпия образования алмаза (из графита) равна ΔH° (алмаз) = 2 кДж/моль.

Для водорода (и других подобных газообразных простых веществ) нулевая энтальпия относится к устойчивому молекулярному водороду H_2, а энтальпия образования атомного водорода в соответствии с термохимическим уравнением его образования будет равна:

$$H_{2\,(г)} = 2H_{(г)};\qquad \Delta H^\circ = +\,436\ \text{кДж}$$

$$\Delta H^\circ_{H\,(г)} = +\,436\ (\text{кДж}):2\ (\text{моль}) = +\,218\ \text{кДж/моль}$$

т. е. 1 моль атомного водорода имеет на 218 кДж больший запас энергии, чем соответствующее ему количество (0,5 моль) водорода.

Значения стандартной энтальпии образования некоторых простых и сложных веществ приведены в табл. 8.

8.3. ЗАКОНЫ ТЕРМОХИМИИ. РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ

Энтальпия реакции представляет собой разность между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования реагентов с учетом стехиометрических количеств веществ:

$$\Delta H = \sum (n\,\Delta H)_{прод} - \sum (n\,\Delta H)_{реаг}$$

Для некоторой реакции

$$n_A A + n_B B = n_C C + n_D D$$

стандартная энтальпия реакции равна:

$$\Delta H^\circ = \left(n_C\,\Delta H^\circ_C + n_D\,\Delta H^\circ_D\right) - \left(n_A\,\Delta H^\circ_A + n_B\,\Delta H^\circ_B\right)$$

Пример. Стандартная энтальпия следующей реакции (значения ΔH°_B взяты из табл. 8):

	$4NH_{3\,(г)}$ +	$5O_{2\,(г)}$ =	$4NO_{(г)}$ +	$6H_2O_{(г)}$
n, моль	4	5	4	6
ΔH°_B, кДж/моль	−46	0	+91	−242

$$\Delta H^\circ = \left(n_{NO}\,\Delta H^\circ_{NO} + n_{H_2O}\,\Delta H^\circ_{H_2O}\right) - \left(n_{NH_3}\,\Delta H^\circ_{NH_3} + n_{O_2}\,\Delta H^\circ_{O_2}\right) =$$
$$= [4\,(+91) + 6\,(-242)] - [4\,(-46) + 5\,(0)] = -904 \text{ кДж}$$

Раздел химии, который посвящен количественному определению тепловых эффектов химических реакций, называется *термохимией.*

Расчет тепловых эффектов реакций, в частности при $p = \text{const}$, основан на двух законах термохимии.

Первый закон термохимии (открытый в конце XVIII в. французскими учеными Лавуазье и Лапласом и называемый термохимическим законом Лавуазье — Лапласа) в современной формулировке гласит:

при разложении соединения на простые вещества происходит изменение энтальпии, равное (но с противоположным знаком) изменению энтальпии при образовании этого соединения из тех же простых веществ.

Фактически этот закон вытекает из закона сохранения энергии; именно на этом законе основана формула, которая была приведена выше для расчета энтальпии реакции по энтальпиям образования участвующих в ней веществ.

Энтальпию образования определить экспериментально можно не для всех веществ из-за сложности проведения или практической неосуществимости многих реакций. Значения ΔH°_B, приведенные в табл. 8, для многих веществ получены расчетным способом, основанным на втором законе термохимии, открытом в 1840 г. русским химиком Г. И. Гессом (*закон Гесса*).

Второй закон термохимии в современной формулировке гласит:

сумма энтальпий двух или более промежуточных реакций (стадий) при переходе от исходного состояния к конечному состоянию равна энтальпии реакции, которая непосредственно ведет от исходного к конечному состоянию.

Таким образом, энтальпия реакции зависит только от вида и состояния реагентов и продуктов, но не зависит от промежуточных состояний и пути перехода от реагентов к продуктам (вторая формулировка закона Гесса).

Закон Гесса позволяет связать энтальпийные эффекты процесса, который может протекать в одну или несколько стадий, и тем самым рассчитать энтальпию (тепловой эффект) той реакции, которую трудно осуществить или довести до конца.

П р и м е р. Процесс образования диоксида углерода при сжигании графита в кислороде может протекать двумя путями:

I. $2C + O_2 = 2CO$
$2CO + O_2 = 2CO_2$

II. $C + O_2 = CO_2$

Экспериментально определить энтальпию образования CO по первой реакции невозможно, так как идет вторая реакция — превращение CO в CO_2. Однако можно экспериментально определить энтальпию реакции превращений CO в CO_2, если получить (каким-либо другим способом) чистый CO, а затем перевести его в CO_2 сжиганием в кислороде. Кроме того, легко находится и энтальпия полного сгорания графита (путь II), т. е. энтальпия образования CO_2. Отсюда на основе закона Гесса легко рассчитать энтальпию перехода графита в CO, используя схему:

Начальное состояние — Конечное состояние

$$2C \xrightarrow[\Delta H_3^\circ = -786 \text{ кДж}]{+2O_2} 2CO_2$$

$$2C \xrightarrow[\Delta H_1^\circ]{+O_2} 2CO \xrightarrow[\Delta H_2^\circ = -566 \text{ кДж}]{+O_2} 2CO_2$$

По закону Гесса $\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = \Delta H_3^\circ$; следовательно:

$$\Delta H_{CO}^\circ = \frac{\Delta H_1^\circ}{n_{CO}} = \frac{\Delta H_3^\circ - \Delta H_2^\circ}{n_{CO}} = \frac{[(-786) - (-566)] \text{ (кДж)}}{2 \text{ (моль)}} =$$
$$= -110 \text{ кДж/моль}.$$

Это значение точно отвечает справочным данным (см. табл. 8).

3.4. ЭНТАЛЬПИЯ СГОРАНИЯ

Важной характеристикой многих веществ, в частности топлив, является *энтальпия сгорания* их в кислороде (обозначение $\Delta H_{\text{сг, В}}^\circ$ для стандартной величины). Энтальпия сгорания характеризует изменение энтальпии, происходящее при сгорании 1 моль вещества.

Энтальпия сгорания простых веществ численно равна или пропорциональна энтальпии образования продукта сгорания.

П р и м е р ы. 1. Стандартная энтальпия сгорания графита равна:

$$C_{(т)} + O_{2\,(г)} = CO_{2\,(г)}; \qquad \Delta H_{\text{сг, C}}^\circ = \Delta H_{CO_2}^\circ / n_C =$$
$$= -393 \text{ (кДж)/1 (моль)} = -393 \text{ кДж/моль}$$

2. Стандартная энтальпия сгорания белого фосфора равна:

$$4P_{(т)} + 5O_{2\,(г)} = P_4O_{10\,(т)};$$

$$\Delta H^\circ_{сг,\,P} = \Delta H^\circ_{P_4O_{10}}/n_P = -2984\ (кДж)/4\ (моль) = -746\ кДж/моль$$

Значения стандартной энтальпии образования веществ взяты из табл. 8. Энтальпия сгорания сложных веществ пропорциональна энтальпии этой реакции.

Примеры. 1. Стандартная энтальпия сгорания аммиака в соответствии с уравнением реакции равна:

$$4NH_{3\,(г)} + 3O_{2\,(г)} = 2N_{2\,(г)} + 6H_2O_{(г)}; \qquad \Delta H^\circ = -1268\ кДж$$

$$\Delta H^\circ_{сг,\,NH_3} = \Delta H^\circ/n_{NH_3} = -1268\ (кДж)/4\ (моль) = -317\ кДж/моль$$

2. Стандартная энтальпия сгорания метана в соответствии с уравнением реакции равна:

$$CH_{4\,(г)} + 2O_{2\,(г)} = CO_{2\,(г)} + 2H_2O_{(г)}; \qquad \Delta H^\circ = -802\ кДж$$

$$\Delta H^\circ_{сг,\,CH_4} = \Delta H^\circ/n_{CH_4} = -802\ (кДж)/1\ (моль) = -802\ кДж/моль$$

Различие между энтальпией сгорания и энтальпией образования вещества состоит в следующем: эти величины являются энтальпиями разных реакций, причем энтальпия сгорания относится к реагенту в его реакции с кислородом, а энтальпия образования — к продукту в реакции его образования.

Пример. Энтальпия образования монооксида углерода определяется из реакции:

$$2C_{(т)} + O_{2\,(г)} = 2CO_{(г)}; \qquad \Delta H^\circ = -220\ кДж$$

$$\Delta H^\circ_{CO} = \Delta H^\circ/n_{CO} = -220\ (кДж)/2\ (моль) = -110\ кДж/моль$$

а энтальпия сгорания того же вещества — из реакции:

$$2CO_{(г)} + O_{2\,(г)} = 2CO_{2\,(г)}; \qquad \Delta H^\circ = -566\ кДж$$

$$\Delta H^\circ_{сг,\,CO} = \Delta H^\circ/n_{CO} = -566\ (кДж)/2\ (моль) = -283\ кДж/моль$$

⟨Энтальпию реакции можно рассчитывать не только по энтальпиям образования продуктов реакции и реагентов, но и по энтальпиям сгорания веществ, участвующих в реакции. В соответствии с законом Гесса энтальпия реакции равна разности между суммой энтальпий сгорания реагентов и суммой энтальпий сгорания продуктов реакции.⟩

3.5. ЭНЕРГИЯ ГИББСА РЕАКЦИИ. ЭНТРОПИЯ

Многие химические реакции протекают самопроизвольно при комнатных условиях, без воздействия извне, а для осуществления других требуется изменение внешних условий (давление, температура и др.). Это послужило основой для выяснения природы химического сродства одних веществ к другим, т. е. для установления естественной причины протекания химических реакций. Было найдено, что

самопроизвольные реакции сопровождаются экзотермическим эффектом и чем он больше, тем выше химическое сродство реагентов друг к другу.

Однако связь между экзотермичностью реакции ($\Delta H < 0$) и ее спонтанным протеканием оказалась недостаточной. Выявилось существование реакций с $\Delta H < 0$, но не протекающих без внешнего воздействия, и реакций с $\Delta H > 0$ (с эндотермическим эффектом), протекающих самопроизвольно при более высоких температурах, чем 25 °С.

Не следует путать принципиальную возможность самопроизвольного протекания реакции (реакции с $\Delta H < 0$ возможны) и реальное протекание экзотермической реакции, скорость которой может быть столь незначительной (реакция как бы не идет), что только при участии катализатора (см. 9.3) осуществляется практически заметное взаимодействие.

Возможность протекания реакции определяется не только снижением ее энтальпии (энтальпийный фактор), но и некоторой величиной ΔG, связанной с ΔH соотношением:

$$\Delta G = \Delta H - Q$$

Как и энтальпия реакции ΔH, величина ΔG характеризует химическую реакцию в целом, которая протекает в закрытой системе при p, T = const. Функция состояния, обозначенная ΔG, называется *энергией Гиббса реакции* (это понятие введено в термодинамику американским физиком Гиббсом в 1874 г.).

Данное выше выражение, записанное в форме

$$\Delta H = \Delta G + Q$$

показывает, что энтальпия реакции при p, T = const состоит из двух слагаемых. Первое из них — это ΔG, освобождаемая в ходе реакции часть энтальпии, которая может совершать работу (но не нагревать внешнюю среду, так как T = const). Второе слагаемое — это Q, «связанная» самой химической системой часть энтальпии, не совершающая внешней работы и расходуемая на изменение кинетической энергии микрочастиц (атомов, молекул, ионов), участвующих в данной реакции.

Все приведенные соображения относятся к идеальному случаю *термодинамически обратимых реакций*, которые, находясь в состоянии равновесия (см. 9.1), могут протекать самопроизвольно в обоих направлениях без внешнего воздействия.* Термодинамически обратимые реакции — это абстракция; они не могут быть осуществлены на практике. В этом смысле все реально протекающие реакции являются *термодинамически необратимыми* и самопроизвольно протекают в одном из двух возможных направлений. Обращение направления реакций осуществимо только при внешнем воздействии на них.

«Связанная» энтальпия — слагаемое Q, характеризующее расходуемую системой часть энтальпии реакции, зависит от термодинамической температуры системы T. В качестве коэффициента пропорциональности между величинами Q и T служит изменение еще одной функции состояния системы — *энтропии* (обозначение S):

$$Q = T\,\Delta S$$

* При термодинамически обратимых реакциях система переходит из начального состояния в конечное, а затем возвращается в начальное состояние, при этом не проявляются никакие энергетические изменения ни в системе, ни в окружающей среде.— *Прим. ред.*

С учетом этого соотношения выражение для энергии Гиббса реакции ΔG принимает вид:

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

или для стандартных условий *:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$$

Это одно из основных уравнений химической термодинамики.

Единица энергии Гиббса реакции ΔG в СИ, как и для энтальпии реакции, джоуль (Дж); в химии используется кратная единица — килоджоуль (кДж).

Энтропия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния любого вещества. В ходе химической реакции энтропия веществ изменяется. Изменение энтропии веществ, участвующих в реакции, ΔS принято кратко называть *энтропией реакции* **.

Энтропия реакции характеризует состояние системы, включающей все участвующие в реакции вещества, причем независимо от того, каким образом данное состояние системы было достигнуто.

Энтропия реакции ΔS определяется соотношением, аналогичным выражению для энтальпии реакции ΔH (см. 3.3):

$$\Delta S = \sum (nS)_{\text{прод}} - \sum (nS)_{\text{реаг}}$$

Единицей энтропии реакции ΔS в СИ является джоуль на кельвин (Дж/К), а для молярной энтропии вещества S — джоуль на моль-кельвин (Дж/(моль·К)).

Энтропия S относится к основным термодинамическим характеристикам химических систем (вещества или совокупности веществ). В табл. 8 представлены значения стандартной молярной энтропии $S^\circ_{\text{В}}$ различных веществ. В отличие от энтальпии образования веществ $\Delta H^\circ_{\text{В}}$, характеризующей изменение энтальпий при протекании строго определенных реакций — реакций образования веществ и имеющей условную точку отсчета — нулевую энтальпию образования эталонных простых веществ (см. 3.2), энтропия является абсолютной величиной для каждого вещества (поэтому знак Δ перед обозначением S не ставится).

Энтропия веществ используется при практических расчетах энергии Гиббса реакции.

---

* Величина ΔS^0, также как и ΔH^0, в первом приближении мало зависит от температуры (опущен нижний индекс T), а величина ΔG°_T зависит от температуры, поэтому указание температуры для нее обязательно, например стандартная энергия Гиббса, рассчитанная при 298,15 К, обозначается как ΔG°_{298}. — *Прим. ред.*

** В советской научно-технической литературе этот термин не используется (указывается точно «изменение энтропии в процессе»). — *Прим. ред.*

Примеры. Требуется рассчитать стандартную энергию Гиббса реакции (при $T = 298$ К):

	$N_{2(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{(г)}$		
n_B, моль	1	1	2
ΔH°_B, кДж/моль	0	0	91
S°, кДж/(моль · К)	0,192	0,205	0,211

Значения ΔH^0 и S^0 взяты из табл. 8.

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ = \left[n_{NO}\,\Delta H^\circ_{NO} - \left(n_{N_2}\,\Delta H^\circ_{N_2} + n_{O_2}\,\Delta H^\circ_{O_2}\right)\right] -$$

$$- \left[n_{NO} S^\circ_{NO} - \left(n_{N_2} S^\circ_{N_2} + n_{O_2} S^\circ_{O_2}\right)\right] =$$

$$= [2\,(+91) - 1\,(0) - 1\,(0)] - 298\,[2 \cdot 0{,}211 - (1 \cdot 0{,}192 + 1 \cdot 0{,}205)] = +175 \text{ кДж}.$$

Поскольку данная реакция представляет собой реакцию образования газообразного монооксида азота NO, то найденное значение энергии Гиббса этой реакции пропорционально *энергии Гиббса образования вещества* при заданных значениях температуры и давления:

$$\Delta G^\circ_{298,\,NO} = \Delta G^\circ_{298}/n_{NO} = 175 \text{ (кДж)}/2 \text{ (моль)} = 88 \text{ кДж/моль}.$$

Очевидно, что единица энергии Гиббса образования вещества совпадает с единицей энтальпии образования вещества (кДж/моль).

⟨Энергия Гиббса образования простого вещества в базовом состоянии принимается равной нулю, аналогично энтальпии образования такого простого вещества. Например, для твердого иода I_2

$$\Delta H^\circ_{I_{2\,(т)}} = 0 \text{ кДж/моль} \quad \text{и} \quad \Delta G^\circ_{T,\,I_{2\,(т)}} = 0 \text{ кДж/моль}.$$

Если известны (или предварительно найдены) значения энергии Гиббса образования для всех веществ, участвующих в реакции $\Delta G^\circ_{T,\,B}$, то энергия Гиббса реакции может быть рассчитана по уравнению:

$$\Delta G^\circ_T = \sum \left(n\,\Delta G^\circ_T\right)_{прод} - \sum \left(n\,\Delta G^\circ_T\right)_{реаг}$$

Пример. Требуется определить значение ΔG°_{298} реакции:

$$CO_{2\,(г)} + \underset{\text{графит}}{C_{(т)}} = 2CO_{(г)}$$

Предварительно рассчитывают значения энергии Гиббса образования всех веществ (используя данные из табл. 8).

1. Определяют энергию Гиббса образования CO по реакции:

	$2C_{(т)}$	$+ O_{2\,(г)}$	$= 2CO_{(г)}$
n_B, моль	2	1	2
ΔH°_B, кДж/моль	0	0	−110
S°_B, кДж/(моль · К)	0,006	0,205	0,198

$$\Delta H^\circ = n_{CO}\,\Delta H^\circ_{CO} - \left(n_C\,\Delta H^\circ_C + n_{O_2}\,\Delta H^\circ_{O_2}\right) =$$
$$= 2 \cdot (-110) - (2 \cdot 0 + 1 \cdot 0) = -220 \text{ кДж}$$
$$\Delta S^\circ = n_{CO}S^\circ_{CO} - \left(n_C S^\circ_C + n_{O_2}S^\circ_{O_2}\right) =$$
$$= 2 \cdot 0{,}198 - (2 \cdot 0{,}006 + 1 \cdot 0{,}205) = 0{,}179 \text{ кДж/К}$$
$$\Delta G^\circ_{298,\,CO} = \frac{\Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ}{n_{CO}} = \frac{-220 - 298 \cdot 0{,}179}{2} = -137 \text{ кДж/моль}$$

2. Определяют энергию Гиббса образования CO_2 по реакции:

	$C_{(т)}$	$+ O_{2\,(г)}$	$= CO_{2\,(г)}$
n_B, моль	1	1	1
ΔH°_B, кДж/моль	0	0	−393
S°_B, кДж/(моль · К)	0,006	0,205	0,214

$$\Delta H^\circ = n_{CO_2}\,\Delta H^\circ_{CO_2} - \left(n_C\,\Delta H^\circ_C + n_{O_2}\,\Delta H^\circ_{O_2}\right) =$$
$$= 1 \cdot (-393) - (1 \cdot 0 + 1 \cdot 0) = -393 \text{ кДж}$$
$$\Delta S^\circ = n_{CO_2}S^\circ_{CO_2} - \left(n_C S^\circ_C + n_{O_2}S^\circ_{O_2}\right) =$$
$$= 1 \cdot 0{,}214 - (1 \cdot 0{,}006 + 1 \cdot 0{,}205) = 0{,}003 \text{ кДж/К}$$
$$\Delta G^\circ_{298,\,CO_2} = \frac{\Delta G^\circ_{298}}{n_{CO_2}} = \frac{\Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ}{n_{CO_2}} = \frac{-393 - 298 \cdot 0{,}003}{1} = -394 \text{ кДж/моль}$$

3. Энергия Гиббса образования C (графита) принята равной нулю, $\Delta G^\circ_{298,\,C} = 0$ кДж/моль. Зная стандартные значения энергии Гиббса образования веществ, определяют значение энергии Гиббса рассматриваемой реакции:

	$CO_{2\,(г)}$	$+ C_{(т)}$	$= 2CO_{(г)}$
n_B, моль	1	1	2
$\Delta G^\circ_{298,\,B}$, кДж/моль	−394	0	−137

$$\Delta G^\circ_{298} = n_{CO}\,\Delta G^\circ_{298,\,CO} - \left(n_{CO_2}\,\Delta G^\circ_{298,\,CO_2} + n_C\,\Delta G^\circ_{298,\,C}\right) =$$
$$= 2\,(-137) - [1\,(-394) + 1\,(0)] = +120 \text{ кДж.}$$ 〉

Согласно представлениям статистической физики (раздел физики, который изучает свойства макроскопических систем, состоящих из большого числа микроскопических частиц, т. е. атомов, молекул, ионов и взаимодействия между ними) следует, что самопроизвольно протекающие в системе процессы приводят систему к наиболее вероятному состоянию. Количественной мерой вероятности состояния системы (упорядоченности ее частиц) и является энтропия.

Энтропия вещества тем выше, чем меньше упорядоченность частиц этого вещества.

Наименьшее значение энтропии, равное 2 Дж/(моль·К), из всех простых веществ имеет при 25 °С углерод в аллотропной форме алмаза, так как для кристаллической решетки алмаза характерна особенно высокая упорядоченность. Энтропия графита значительно выше, ≈ 6 Дж/(моль·К), что отвечает меньшей геометрической упорядоченности (симметрии) его кристаллической решетки.

Согласно *второму закону термодинамики* в замкнутой макроскопической системе энтропия при любом реальном процессе либо возрастает, либо остается неизменной, но никогда самопроизвольно не уменьшается:

$$\Delta S \geqslant 0$$

Связь между энтропией системы и ее упорядоченностью впервые сформулировал австрийский физик Больцман (1872 г.). Согласно Больцману термодинамическая вероятность (или степень беспорядка) системы пропорциональна энтропии этой системы (статистическая формулировка второго закона):

$$S \sim k \ln W$$

где k — постоянная Больцмана, равная отношению R/N_A, или $1{,}3807 \cdot 10^{+23}$ Дж/К.

При переходе газа (самого беспорядочного состояния вещества из-за хаотического движения частиц) в жидкость и далее жидкости в твердое состояние упорядоченность системы возрастает, а ее энтропия уменьшается; ср. значения энтропии газообразной, жидкой и твердой воды, равные соответственно 189,70 и 39 Дж/(моль·К).

⟨Согласно *третьему закону термодинамики* изменение энтропии любой системы стремится к нулю в переходе «начальное состояние → конечное состояние» при термодинамической температуре, стремящейся к нулю:

$$\Delta S \longrightarrow 0 \quad \text{при} \quad T \longrightarrow 0$$

В 1911 г. немецкий физик Планк определил, что значения энтропии вещества являются абсолютными, поскольку статистически при термодинамической температуре, стремящейся к нулю, энтропия всех веществ, становящихся идеальными кристаллами, обращается в нуль (статистическая формулировка третьего закона):

$$\lim S = 0 \quad \text{при} \quad T \longrightarrow 0$$

Действительно, для любого вещества в состоянии идеального кристалла термодинамическая вероятность равна единице, т. е. наивысшему значению степени порядка, $W = 1$, откуда согласно второму закону в формулировке Больцмана: $S = 0$ при $T = 0$. Это и есть точка отсчета значений энтропии всех веществ.⟩

3.6. НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Движущие силы химической реакции обусловлены ее стремлением к **уменьшению запаса энергии**, т. е. к **уменьшению энтальпии** при p = const и ее стремлением к **увеличению энтропии.**

В ходе реакции участвующие частицы перегруппировываются таким образом, чтобы уменьшалась энергия системы; это проявляется в их сближе-

нии и взаимодействии. Вместе с тем реагирующие частицы обладают отчетливой тенденцией к беспорядочному расположению. Эти два фактора обусловливают химическую обратимость реакций; преобладающее направление реакции определяется значением и знаком величин ΔH и ΔS.

Критерием самопроизвольного протекания химических реакций является отрицательное значение энергии Гиббса: $\Delta G < 0$.

Для экзотермических реакций ($\Delta H < 0$) величина ΔG также, как правило, меньше нуля, поскольку в уравнении $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ при $\Delta S > 0$ вычитаемое будет всегда отрицательным, а при $\Delta S < 0$ — положительным, но небольшим по значению вплоть до очень высоких температур, и, следовательно, не превышающим отрицательного значения ΔH.

Для эндотермических реакций ($\Delta H > 0$), имеющих $\Delta S < 0$, их протекание в заданном направлении невозможно ни при какой температуре, так как всегда $\Delta G > 0$. Для реакций с $\Delta S > 0$ их протекание возможно, но только при таких высоких температурах, когда вычитаемое ($-T\Delta S$) превысит положительное значение энтальпии реакции.

Таким образом, принципиальную возможность протекания химического процесса и его направление можно определить, рассчитав значение ΔG.

Пример. Требуется установить, в какую сторону сдвинуто равновесие и, следовательно, преимущественно направлена реакция при стандартных условиях:

$$N_2O_{4\,(г)} \rightleftarrows 2NO_{2\,(г)}; \qquad \Delta H^\circ = +57 \text{ кДж};$$
$$\Delta S^\circ = +0{,}176 \text{ кДж/К}$$

а) при 298 К (25 °С): $\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ = +57 - 298 \cdot 0{,}176 = +5$ кДж

б) при 373 К (100 °С): $\Delta G^\circ_{373} = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ =$

$$= +57 - 373 \cdot 0{,}176 = -9 \text{ кДж}$$

Результаты расчета показывают, что при 25 °С $\Delta G^0 > 0$ и равновесие еще сдвинуто в сторону образования N_2O_4; поэтому N_2O_4 устойчив и существует при комнатной температуре, хотя и в смеси с NO_2. При 100 °С $\Delta G^0 < 0$ и направление реакции меняется с обратного на прямое; тетраоксид диазота N_2O_4 в большой степени разлагается, образуя диоксид азота NO_2.

По значению стандартной энергии Гиббса реакции можно рассчитать значение *константы равновесия К* и сделать вывод о положении равновесия (подробнее см. 9.4). Для этого используется стандартное выражение:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \cdot 2{,}3 \lg K$$

где R — универсальная газовая постоянная, равная 0,0083 кДж/(моль·К).

Пример. Требуется рассчитать значение константы равновесия для реакции при температурах 298 и 373 К:

$$N_2O_{4\,(г)} \rightleftarrows 2NO_{2\,(г)}; \qquad \Delta G^\circ_{298} = +5 \text{ кДж},$$
$$\Delta G^\circ_{373} = -9 \text{ кДж}$$

а) $$\lg K_{298} = \frac{\Delta G^\circ_{298}}{-2{,}3RT} = \frac{+5}{-2{,}3 \cdot 0{,}0083 \cdot 298} = -0{,}88; \qquad K_{298} = 0{,}13$$

б) $$\lg K_{373} = \frac{\Delta G^\circ_{373}}{-2{,}3RT} = \frac{-9}{-2{,}3 \cdot 0{,}0083 \cdot 373} = +1{,}26; \qquad K_{373} = 18{,}2$$

Таким образом, при 25 °С $K \ll 1$, а при 100 °С $K \gg 1$; значит при 25 °С в реакционной смеси преобладают реагенты, а при 100 °С — продукты.

Для обратимых реакций можно найти такое значение температуры, при которой $K = 1$ и $\Delta G^0 = 0$. При этой температуре, обозначаемой $T_{\rightleftarrows}$, протекание прямой и обратной реакции равновероятно; она называется *температурой равновероятности протекания реакции.*

Расчет значения $T_{\rightleftarrows}$ проводят по выражению $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$ при $\Delta G^\circ = 0$:

$$T_{\rightleftarrows} = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$$

Температуру $T_{\rightleftarrows}$ можно рассчитать только для реакций с однотипными по знаку значениями ΔH^0 и ΔS^0: либо $\Delta H \gg 0$ и $\Delta S \gg 0$, либо $\Delta H^0 \ll 0$ и $\Delta S^0 < 0$.

Пример. Для равновесия между N_2O_4 и NO_2 температура $T_{\rightleftarrows}$ составит:

$$N_2O_{4\,(г)} \rightleftarrows 2NO_{2\,(г)}; \qquad \Delta H^\circ = +57 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^\circ = +0{,}176 \text{ кДж}$$

$$T_{\rightleftarrows} = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = +57 \text{ (кДж)}/+0{,}176 \text{ (кДж/К)} = 321 \text{ К } (51\,°\text{C})$$

По закону действующих масс (см. 9.4) соотношение равновесных концентраций, равное константе равновесия

$$K = [NO_2]^2/[N_2O_4]$$

для начальной концентрации N_2O_4 в 1 моль/л составляет:

$$\text{при } 25\,°\text{C} \quad K = \frac{0{,}3014^2}{0{,}6986} = 0{,}13$$

$$\text{при } 51\,°\text{C} \quad K = \frac{0{,}618^2}{0{,}382} = 1$$

$$\text{при } 100\,°\text{C} \quad K = \frac{0{,}9504^2}{0{,}0496} = 18{,}2$$

Следовательно, в реакционной смеси при 25 °С содержится большой избыток N_2O_4 ($\approx 70\,\%$), а при 100 °С — большой избыток NO_2 ($\approx 95\,\%$), что подтверждает выводы, сделанные по значениям ΔG_T°.

Между энергией Гиббса реакции и константой равновесия существует соответствие:

$$\Delta G_T > 0 \qquad K < 1$$

$$\Delta G_T = 0 \qquad K = 1$$

$$\Delta G_T < 0 \qquad K > 1$$

Таким образом, преобладающее направление протекания обратимой реакции определяется знаком энергии Гиббса; практически важное прямое направление реакции, т. е. сдвиг равновесия в сторону образования продуктов (см. 9.2) преобладает при условии $\Delta G_T \ll 0$ и $K \gg 1$.

Для **кислотно-основных реакций**, протекающих в водном растворе (см. 7.11), величина ΔG_T° определяется выражением:

$$\Delta G_T^\circ = 2{,}3RT\,(pK_{кI} - pK_{к\,II})$$

где $$pK_{кI} = -\lg K_{кI} \quad и \quad pK_{к\,II} = -\lg K_{к\,II}.$$

Величина $K_{кI}$ называется константой кислотности реагента — кислоты, $K_{кII}$ — константой кислотности реагента — основания.

Пример. Для взаимодействия азотистой кислоты и гидрата аммиака

$$HNO_2 + NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4NO_2 + H_2O$$
$$pK_{кI} = 3{,}29 \qquad pK_{к\,II} = 9{,}24$$

при 25 °С энергия Гиббса составит:

$$\Delta G_{298}^\circ = 2{,}3 \cdot 0{,}0083 \cdot 298\,(3{,}29 - 9{,}24) = -34 \text{ кДж}$$

Таким образом, данная реакция в стандартных условиях хорошо протекает в прямом направлении с образованием нитрита аммония и воды.

Для **окислительно-восстановительных реакций**, протекающих в водном растворе (см. 7.9), величины ΔG_T° рассчитывают по соотношению:

$$\Delta G_T^\circ = -z_eF\left(E_{ок}^\circ - E_{восст}^\circ\right)$$

где z_e — число электронов, переданное от восстановителя к окислителю в реакции; $E_{ок}^\circ$ — стандартный потенциал окислителя; $E_{восст}^\circ$ — стандартный потенциал восстановителя; F — постоянная Фарадея, равная 96 485 Кл (см. 8.11).

Пример. Для реакции

$$\overset{2e^-}{Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}}; \qquad E_{ок}^\circ = 0{,}338 В, \qquad E_{восст}^\circ = -0{,}763 В$$

при 25 °С энергия Гиббса составит:

$$\Delta G_{298}^\circ = -2 \cdot 96\,485\,(0{,}338 + 0{,}763) = -212\,460 \text{ Дж} \approx -212 \text{ кДж}$$

Поскольку $\Delta G_{298}^\circ \ll 0$, восстановление цинком катионов меди(II) протекает практически необратимо.

4. СТРОЕНИЕ АТОМА

4.1. РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ АТОМА

Достижения экспериментальной физики к концу XIX в. со всей убедительностью доказали неправомерность представлений о неделимости атома. Французский физик Беккерель в 1896 г. обнаружил самопроизвольное испускание урановыми рудами ранее неизвестного вида излучения, проникающего через вещества. Несколько позднее (1898 г.) то же явление было обнаружено и основательно изучено французскими учеными П. Кюри и М. Склодовской-Кюри, которые объяснили наблюдаемое излучение естественной радиоактивностью.

Они открыли (1898 г.) в урановых рудах два новых и более мощных источника излучения, чем сам уран. Ими оказались радиоактивные элементы полоний и радий. Было найдено, что радий претерпевает многоступенчатый спонтанный распад, который заканчивается образованием стабильного свинца. Поскольку атомы свинца качественно отличаются от атомов радия, такое превращение элементов можно объяснить только тем, что атомы обоих элементов построены из одинаковых, более мелких, чем сами атомы, частиц. Это послужило основанием для глубокого теоретического и экспериментального изучения строения атома.

Первым основополагающим достижением в области изучения внутреннего строения вещества было создание модели атома английским физиком Резерфордом (1911 г.). По Резерфорду атом состоит из *ядра*, окруженного *электронной оболочкой*. Выдающийся датский физик теоретик Бор использовал представления Резерфорда и созданную немецким физиком Планком (1900 г.) квантовую теорию для разработки в 1913 г. теории водородоподобного атома и первой квантовой модели атома (*модель атома Бора*, см. 4.5). Приняв, что электроны — это частицы, он описал атом как ядро, вокруг которого на разных расстояниях движутся по круговым орбитам электроны. В 1916 г. модель атома Бора была усовершенствована немецким физиком Зоммерфельдом, который объединил квантовую теорию Планка и теорию относительности Эйнштейна (1905 г.), создав квантовую теорию атомных орбит, которые по Зоммерфельду, могут быть не только круговыми, но и эллиптическими.

Следующий этап в становлении квантовой теории строения атома начался с теоретического обоснования французским ученым де Бройлем двойственной природы материальных частиц, в частности электрона. Распространив идею Эйнштейна о двойственной природе света на вещество, де Бройль постулировал (1924 г.), что поток электронов наряду с *корпускулярным* характером обладает и *волновыми* свойствами. Исходя из учения о корпускулярно-волновой природе частиц вещества, австрийский физик Шрёдингер и ряд других ученых разработали теорию движения микрочастиц — волновую механику, которая привела к созданию современной *квантово-механической модели атома*.

Волновая механика Шрёдингера и матричная механика, созданная в то же время немецким физиком Гейзенергом (Хайзенбергом), явились двумя равноценными формами представления квантовой механики *. Однако ни одна из созданных моделей полностью не воспроизводит реальную действительность, хотя и является полезной для решения определенных научных задач. Модель атома Бора более десяти лет служила инструментом для трактовки

---

* Математический аппарат волновой и матричной механики в применении к модели атома очень сложен и поэтому здесь не приводится. Химиков интересует не столько способ решения математических уравнений, сколько полученные выводы. Именно эти выводы изложены ниже, они отвечают (хотя и приближенно, так как получены при некоторых ограничивающих условиях) на вопросы о том, какова энергия электрона в атоме и где электрон находится в атоме. Между теоретически полученными ответами и результатами эксперимента наблюдается удовлетворительное совпадение, что свидетельствует о ценности таких представлений.

химической связи. Тем не менее представление о том, что электроны движутся по определенным орбитам вокруг ядра, недостаточно точно соответствует реальному их поведению в атоме. Такое представление о способе существования электронов в атоме следует признать упрощенным, заимствованным из теории механики движения твердых макротел, поэтому оно непригодно для объяснения возникновения химической связи между атомами. Современная квантово-механическая, *орбитальная модель* атома (см. 4.6) не только абстрактно-математически описывает движение электронов в атоме, но и обеспечивает достаточно наглядное представление о строении электронной оболочки атома.

4.2. ЯДРО И ЭЛЕКТРОННАЯ ОБОЛОЧКА АТОМА

Каждый атом состоит из ядра (см. 4.3) и электронной оболочки.

Электронная оболочка атома — это совокупность элементарных частиц — электронов, каждому из которых присущ корпускулярно-волновой характер.

Электрон (обозначение e^-) как частица обладает массой покоя $m_e = 9{,}1095 \cdot 10^{-31}$ кг и несет отрицательный электрический заряд, равный $1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ Кл. Абсолютное (без учета знака) значение этого заряда является наименьшим и называется *элементарным зарядом.*

Атом в целом не заряжен (электрически нейтрален). Это обусловлено тем, что сумма отрицательных зарядов электронов компенсирована положительным зарядом ядра атома:

в каждом атоме число элементарных отрицательных зарядов в оболочке равно числу элементарных положительных зарядов в ядре.

Пример. В атоме водорода одному отрицательному заряду единственного электрона отвечает единичный (1+) положительный заряд ядра, носителем которого является протон (рис. 5, *а*), а в атоме бериллия положительный заряд ядра (4+) электрически уравновешен суммой отрицательных зарядов четырех электронов (4 e^-) в оболочке.

Между положительно заряженным ядром атома и отрицательно заряженными электронами его оболочки действуют электростатические (кулоновские) силы притяжения, т. е. в атоме проявляется единство противоположностей — разных по знаку зарядов.

Геометрический размер атома, условно описываемый диаметром его электронной оболочки, имеет порядок 10^{-10} м, а диаметр атомного ядра — порядок 10^{-14} м, т. е. по размеру ядро в 10 000 раз меньше, чем атом. Отсюда следует, что

масса атома сосредоточена в его ядре.

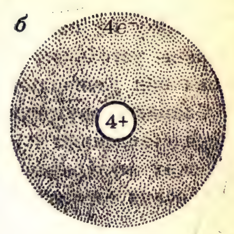
В легчайшем атоме водорода* ядро обладает массой $1{,}6726 \cdot 10^{-27}$ кг; электрон легче ядра в 1836 раз (фактически речь идет о сравнении масс электрона и протона).

---

* Имеется в виду атом одного из изотопов водорода — протия, ядро которого состоит из одного протона. Существуют более тяжелые изотопы водорода — *дейтерий* (один протон и один нейтрон в ядре) и *тритий* (один протон и два нейтрона в ядре). — *Прим. ред.*

Рис. 5. Ядро и электронная оболочка атомов водорода (*а*) и бериллия (*б*)





4.8. СТРОЕНИЕ ЯДРА АТОМА

Радиоактивный распад атомов тяжелых элементов, в результате которого образуются атомы более легких элементов, свидетельствует о том, что ядра атомов имеют сложное строение и состоят из еще более мелких частиц — *нуклонов*. Существует два вида нуклонов: *протон* (обозначение p^+), который несет положительный электрический заряд $1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ Кл (элементарный заряд, см. 4.2) и обладает массой покоя $m_p = 1{,}6726 \cdot 10^{-27}$ кг; *нейтрон* (обозначение n^0), который не имеет электрического заряда (электрически нейтрален) и обладает массой покоя $m_n = 1{,}6750 \cdot 10^{-27}$ кг. Масса атомных ядер элементов определяется числом протонов и нейтронов, а их заряд — только числом протонов.

Поскольку положительный заряд протона и отрицательный заряд электрона совпадают по абсолютному значению и равны элементарному заряду, в нейтральном атоме число электронов в оболочке всегда равно числу протонов в ядре. Таким образом, известный заряд ядра определяет число электронов в оболочке нейтрального атома. Химические свойства элементов в основном зависят от числа электронов, содержащихся в наиболее удаленной от ядра оболочке, следовательно, общий заряд ядра атома является важнейшим признаком индивидуальности химических элементов.

Все атомы одного и того же элемента имеют одинаковый заряд ядра (число протонов в ядре), а атомы разных элементов имеют разный заряд их ядер. К настоящему времени известно 109 химических элементов, т. е. 109 различных по значению заряда атомных ядер. Все известные элементы могут быть расположены в один непрерывный ряд в порядке возрастания заряда ядра их атомов; этот ряд приведен на рис. 22 и в Приложении 2. Число, соответствующее заряду ядра, называется **порядковым (или атомным) номером** элемента (обозначение Z).

Первый элемент этого ряда — водород H, его порядковый номер $Z = 1$; последний элемент (которому на сегодняшний день дано название) — нильсборий Ns отвечает порядковому номеру $Z = 105$; последующие элементы пока обозначаются по их порядковым номерам, это элементы 106, 107, 108 и 109, они еще не имеют общепринятых названий *.

Атомные частицы — протоны, нейтроны и электроны при современном научно-техническом уровне не удается расщепить на более мелкие частицы;

---

* В 1977 г. ИЮПАК предложил для построения названий элементов, начиная с элемента 106, использовать порядковые греко-латинские числительные, например, 106 — уннилгексий (unnilhexium). Советскими учеными эта система признана нецелесообразной, так как она не следует традиции присвоения названий элементам их первооткрывателями и создает контраст с названиями предыдущих элементов. Временно для обозначения этих элементов оставлен их порядковый номер, например элемент 106 (читается: элемент сто шесть). — *Прим. ред.*

поэтому их называют *элементарными частицами.* Однако известно, что нейтроны устойчивы только в стабильных атомных ядрах, а в свободном состоянии они распадаются на три другие частицы *; значит, нейтроны и протоны обладают внутренним (тонким) строением. По современным теоретическим представлениям протоны и нейтроны состоят из трех более мелких гипотетических материальных объектов, названных *кварками* (кварковая гипотеза строения элементарных частиц).

Последовательное развитие знаний об элементарных частицах свидетельствует о том, что познание материи не имеет конца, материя неисчерпаема. В настоящее время в атомной физике известно более 350 субъядерных частиц — специфических форм существования материи, не ассоциированной в ядра и атомы; в химии эти частицы (число которых, по-видимому неограниченно) не имеют важного значения.

При переходе от элемента к элементу (в последовательности возрастания их порядкового номера) число протонов, а следовательно, и заряд ядра атома увеличивается на единицу, а число нейтронов и тем самым общее число нуклонов в ядрах атомов элементов растет неравномерно:

Водород	1 протон	= 1 нуклон
Гелий	2 протона + 2 нейтрона	= 4 нуклона
Литий	3 протона + 4 нейтрона	= 7 нуклонов
Бериллий	4 протона + 5 нейтронов	= 9 нуклонов
Бор	5 протонов + 6 нейтронов	= 11 нуклонов
Углерод	6 протонов + 6 нейтронов	= 12 нуклонов
Азот	7 протонов + 7 нейтронов	= 14 нуклонов
Кислород	8 протонов + 8 нейтронов	= 16 нуклонов
Фтор	9 протонов + 10 нейтронов	= 19 нуклонов
Неон	10 протонов + 10 нейтронов	= 20 нуклонов

Число нуклонов в ядре атома элемента равно относительной атомной массе элемента, округленной до целого числа.

Примеры.

Водород $A_r = 1{,}008 \approx 1$; 1 нуклон

Углерод $A_r = 12{,}011 \approx 12$; 12 нуклонов

Число нейтронов в ядре атома элемента равно разности округленного до целого числа значения атомной массы A_r и числа протонов (порядкового номера); значения A_r и порядкового номера элементов приведены в Периодической системе элементов.

Пример. В атоме водорода (протий) нет нейтронов ($A_r = 1$, $Z = 1$), атом углерода содержит 6 нейтронов ($A_r = 12$, $Z = 6$), атом фтора — 10 нейтронов ($A_r = 19$, $Z = 9$).

Для хлора и некоторых других элементов, точные значения относительных атомных масс которых значительно отличаются от целочисленных, например для хлора $A_r = 35{,}453$, определение числа нейтронов сопряжено с трудностями, так как точные значения могут быть округлены в область как высших, так и низших значений, например, для хлора и до 35, и до 36, а для рубидия ($A_r = 85{,}468$) и до 85, и до 86.

---

* Свободный нейтрон распадается на протон, электрон и антинейтрино; среднее время жизни свободного нейтрона $\approx$ 15,3 мин. — *Прим. ред.*

4.4. НУКЛИДЫ. ИЗОТОПЫ. МАССОВОЕ ЧИСЛО

Большинство элементов, содержащихся в природе, состоит из нескольких видов атомов, отличающихся значениями относительной атомной массы.

Пример. Хлор в природе встречается как смесь двух видов атомов, один из которых содержит 18, а другой — 20 нейтронов в ядре.

Каждый вид атомов независимо от принадлежности к конкретному элементу однозначно описывается числом нуклонов (суммой протонов и нейтронов). Поэтому число видов атомов превышает число элементов.

Каждый вид атомов (вид ядер) называется *нуклидом.*

Нуклид — это вид атомов и ядер, отвечающий определенным числам протонов и нейтронов.

Нуклиды, принадлежащие одному элементу и однозначно определяемые числом протонов, но различающиеся по числу нейтронов, называются *изотопными нуклидами*, или просто изотопами.

Изотопы элемента — это нуклиды, обладающие равным зарядом ядра (числом протонов).

Изотопы элемента различаются только числом нейтронов и, следовательно, общим числом нуклонов.

Пример. Ядра двух природных изотопов хлора содержат по 17 протонов, но 18 и 20 нейтронов, т. е. 35 и 37 нуклонов соответственно.

Вследствие того, что именно числом протонов в ядре определяется число электронов в оболочке атома и химические свойства элемента, следует, что атомы всех изотопов одного и того же элемента имеют одинаковое электронное строение, а сами изотопы — близкие химические свойства, из-за чего их не удается разделить химическими методами.

В литературе еще встречается смешивание понятий нуклид и изотоп, хотя в 1950 г. было принято международное соглашение, по которому к изотопам следует относить различные виды атомов (точнее, ядер) только одного элемента (Z = const), а различные не только по числу нейтронов, но также по числу протонов и электронов ядра и атомы следует называть нуклидами. Например, атом углерода с 12 нуклонами в ядре, атом кобальта с 59 нуклонами и атом урана с 235 нуклонами — это нуклиды, т. е. конкретные виды атомов различных элементов, а три разных атома углерода с 12, 13 и 14 нуклонами в их ядрах — это изотопы (изотопные нуклиды) элемента углерод. Таким образом, нуклид — это более широкое понятие, чем изотоп, так как каждый изотоп есть нуклид, но только нуклиды одного элемента являются изотопами.

В природе встречаются элементы, имеющие только один изотоп. Такие элементы называются *изотопно-чистыми.* В современной Периодической системе насчитывается 21 изотопно-чистый элемент (ниже они перечислены по возрастанию порядкового номера):

бериллий	Be	кобальт	Co	празеодим	Pr
фтор	F	мышьяк	As	тербий	Tb
натрий	Na	иттрий	Y	гольмий	Ho
алюминий	Al	ниобий	Nb	тулий	Tm
фосфор	P	родий	Rh	золото	Au
скандий	Sc	иод	I	висмут	Bi
марганец	Mn	цезий	Cs	торий	Th

Остальные природные элементы представляют собой смесь двух или более изотопов, атомы которых различаются по числу нуклонов. Такие эле-

менты называются *изотопно-смешанными*, их в Периодической системе большинство. Значения относительных атомных масс таких элементов отвечают природной смеси изотопов и являются усредненными по содержанию изотопов, поэтому значения A_r многих элементов сильно отклоняются от целочисленных значений (см. 2.2). Даже углерод, который принят за точку отсчета относительных атомных масс других элементов, является изотопно-смешанным элементом (два изотопа с $A_r = 12$ и $A_r = 13$), и мерой определения относительной атомной массы служит один из природных изотопов углерода, а именно углерод-12.

Наибольшее число изотопов (десять) имеет элемент олово Sn. В первом приближении считается, что соотношение изотопов элемента в любых природных объектах одинаково и оно не изменяется в химических реакциях.

Пример. Изотопно-смешанный элемент хлор всегда отвечает природному содержанию двух изотопов: 75,77 % с $A_r = 35$ (34,9688 точно) и 24,23 % с $A_r = 37$ (36,9658 точно).

На основе прецизионных экспериментальных определений установлено, что некоторые изотопно-смешанные элементы в образцах различного происхождения проявляют отклонения (хотя и незначительные) по изотопному составу; впервые это было обнаружено у серы в пределах ± 0,003 %.

Для нуклидов точные значения относительных атомных масс всегда близки к целочисленным значениям, поэтому массы нуклидов можно сравнивать по этим значениям A_r, называемым *массовыми числами*.

Массовое число нуклида равно числу содержащихся в нем нуклонов (сумме протонов и нейтронов).

Каждый нуклон имеет массовое число, равное 1 (точные значения: для протона $A_{r,\,p} = 1{,}0073$ а. е. м., для нейтрона $A_{r,\,n} = 1{,}0087$ а. е. м.). Так как масса атома сосредоточена в его ядре (см. 4.2), то фактически за единицу атомной массы принята масса одного нуклона, или $^1/_{12}$ часть массы атома изотопа углерод-12.

Для обозначения конкретного нуклида применяется специальная символика. Слева от символа химического элемента верхним индексом указывается массовое число, а нижним индексом — заряд ядра (порядковый номер элемента).

Пример.

$$^{12}_{6}C, \qquad ^{16}_{8}O \qquad ^{35}_{17}Cl, \qquad ^{59}_{27}Co, \qquad ^{235}_{92}U$$

Указание на порядковый номер в химии не является обязательным, особенно для изотопов (^{39}K, ^{40}K, ^{41}K).

Обобщая сказанное выше, можно записать:

Массовое число = Число нуклонов в ядре.

Порядковый номер = Число протонов в ядре или число электронов в оболочке атома.

Разность между массовым числом и порядковым номером = Число нейтронов в ядре.

По происхождению нуклиды (виды атомов и ядер) делятся на *природные* и *искусственные* в зависимости от того, выделены они из природных объектов или синтезированы в лаборатории.

Пример. Хлор в природе встречается в виде двух изотопов — ^{35}Cl и ^{37}Cl, но существует полученный искусственно изотоп ^{36}Cl.

По устойчивости, т. е. способности самопроизвольно видоизменяться, нуклиды делятся на *стабильные* и *радиоактивные*. Большинство нуклидов, встречающихся в природе, стабильны, или нерадиоактивны; они могут сохраняться в неизменном виде неограниченно долго. В природе имеются и радиоактивные нуклиды с ограниченным временем жизни, однако почти у всех природных нуклидов оно достаточно большое и не вызывает колебаний природного изотопного состава. Так, среди трех природных изотопов калия (^{39}K, ^{40}K, ^{41}K) изотоп ^{40}K радиоактивен; половина атомов изотопа ^{40}K распадается за $1,28 \cdot 10^9$ лет; это время называется *периодом полураспада*. С помощью методов ядерной физики получено и исследовано большое число (> 1500) искусственных нуклидов, почти все они радиоактивны с широким диапазоном времени жизни. Например, изотоп элемента 106 с массовым числом 263 имеет период полураспада 0,9 с, а изотоп ^{60}Co — 5,272 лет.

Радиоактивные нуклиды спонтанно распадаются, превращаясь в другие виды ядер, с испусканием α-частиц — ядер атомов гелия ^4_2He.

Такая ядерная реакция называется *альфа-распадом*. Радиоактивные нуклиды могут подвергаться также *бета-распаду* с испусканием β-частиц — электронов.

Примеры. Радиоактивный распад радия-226 (период полураспада 1600 лет) протекает по схеме:

$$^{226}_{88}Ra \longrightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^4_2He$$

В результате получается радиоизотоп элемента радон (не найденного в природе) с массовым числом 222 и периодом полураспада 3,824 сут.

Для ядра углерода-14 (период полураспада $5,71 \cdot 10^3$ лет) возможен распад:

$$^{14}_6C \longrightarrow {}^{14}_7N + {}^{0}_{-1}e^-$$

Радиоактивный распад часто сопровождается гамма-излучением, обладающим малой длиной волны ($\leqslant 10^{-8}$ см) и являющимся потоком частиц — γ-квантов (*фотонов*).

Из элементов, встречающихся в природе, наибольшим порядковым номером обладает уран U ($Z = 92$). Все элементы с зарядом атомного ядра, большим 92, были получены искусственно в виде одного или нескольких изотопов. Из элементов, расположенных в Периодической системе до урана, четыре элемента — технеций Tc ($Z = 43$), прометий Pm ($Z = 61$), астат At ($Z = 85$) и франций Fr ($Z = 87$) вначале были синтезированы искусственно, а уже потом в очень незначительных количествах обнаружены (наряду с нептунием Np и плутонием Pu, стоящими после урана) в природных радиоактивных образцах среди промежуточных продуктов радиоактивного распада.

4.5. СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКИ АТОМА. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ

Строение электронной оболочки атома определяется различным запасом энергии E отдельных электронов в атоме. В соответствии с моделью атома Бора электроны могут занимать в атоме положения, которым отвечают точно

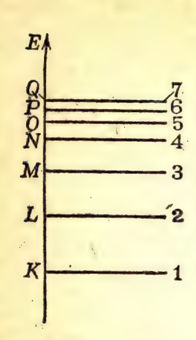


Рис. 6. Энергетические уровни электронной оболочки атома водорода

определенные (квантованные) энергетические состояния. Эти состояния называются *энергетическими уровнями*; для одноэлектронного, или водородоподобного, атома они показаны на рис. 6.

Число электронов, которые могут находиться на отдельном энергетическом уровне, определяется формулой $2n^2$, где n — номер уровня, который обозначается арабскими цифрами *1—7*; для обозначения энергетических уровней используются также буквы от *K* до *Q* (см. рис. 6). Максимальное заполнение первых четырех энергетических уровней в соответствии с формулой $2n^2$ составляет: для первого уровня *K* — 2 электрона, для второго *L* — 8, для третьего *M* — 18 и для четвертого уровня *N* — 32 электрона. Максимальное заполнение электронами более высоких энергетических уровней (*O*, *P*, *Q*) в атомах известных элементов не достигнуто.

Рис. 7, *а* показывает заполнение электронами энергетических уровней первых двадцати элементов (от водорода H до кальция Ca, черные кружки). Заполняя в указанном порядке энергетические уровни, получают простейшие модели атомов элементов; при этом соблюдают порядок заполнения (снизу вверх и слева направо по рисунку) таким образом, пока последний электрон не укажет на символ соответствующего элемента, например натрия, углерода или хлора (см. рис. 7, *б* — *г*). На третьем энергетическом уровне *M* (максимальная емкость равна 18 e^-) для элементов Na—Ar содержится только 8 электронов, затем начинает застраиваться четвертый энергетический уровень *N* — на нем появляются два электрона для элементов K и Ca. Следующие 10 электронов снова занимают уровень *M* (элементы Sc—Zn, на рис. 7, *а* не показаны), а потом продолжается заполнение уровня *N* еще шестью электронами (элементы Ga—Kr, белые кружки).



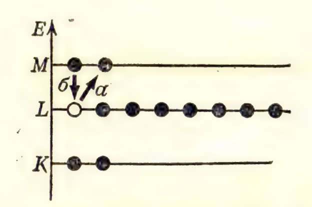


Рис. 8. Переходы электронов между энергетическими уровнями в атоме натрия:

а — переход одного электрона на уровень *M*; *б* — возврат другого электрона на уровень *L*

Рис. 7. Последовательность заполнения энергетических уровней *K*, *L*, *M* и *N* электронами для элементов от H до Ca и от Ga до Kr (*а*), для Na (*б*), C (*в*) и Cl (*г*)

Если атом находится в *основном* состоянии, то его электроны занимают уровни с минимальной энергией, т. е. каждый последующий электрон занимает энергетически самое выгодное положение, такое, как на рис. 7, *а*. При внешнем воздействии на атом, связанном с передачей ему энергии, например путем нагревания, электроны переводятся на более высокие энергетические уровни. Такое состояние атома называется *возбужденным*. Освободившееся на нижнем энергетическом уровне место заполняется (как выгодное положение) электроном с более высокого энергетического уровня. При переходе электрон отдает некоторое количество энергии, которое соответствует энергетической разности между уровнями. В результате электронных переходов возникает характерное излучение; по спектральным линиям поглощаемого (излучаемого) света можно сделать количественное заключение об энергетических уровнях атома.

Пример. Если натрий внести в пламя газовой горелки, то оно окрашивается в желтый цвет. Появление характерной окраски пламени объясняется тем, что вследствие нагревания часть электронов атомов натрия (процесс *а* на рис. 8) переходит на более высокие энергетические уровни, а другая часть электронов как бы возвращается на низшие уровни (процесс *б*).

В соответствии с квантовой моделью атома Бора электрон, имеющий определенное энергетическое состояние, движется в атоме по круговой *орбите*. Электроны с одинаковым запасом энергии находятся на равных расстояниях от ядра; каждому энергетическому уровню отвечает свой набор электронов, названный Бором *электронным слоем*. Таким образом, по Бору электроны одного слоя двигаются по шаровой поверхности, электроны следующего слоя — по своей шаровой поверхности; все сферы вписаны одна в другую с центром, отвечающим атомному ядру. Внешняя сфера образует внешнюю границу атома. При современном уровне познания такое представление о движении электронов в атоме имеет только историческое значение и абсолютно недостаточно для объяснения формирования химической связи.

4.6. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ СТРОЕНИЯ АТОМА

Орбитальная модель атома

Современные квантово-механические представления (см. 4.1) о строении электронной оболочки атома исходят из того, что движение электрона в атоме нельзя описать определенной траекторией. Можно рассматривать лишь некоторый объем пространства, в котором находится электрон *. Поскольку электрон обладает одновременно свойствами частицы и волны, то подходом к объяснению строения электронной оболочки может быть как корпускуляр-

---

* Фундаментальное положение квантовой теории утверждает, что с учетом корпускулярно-волновых свойств материи невозможно одновременно и абсолютно точно определить энергию и местоположение (координату) микрочастицы. Неточность таких определений постулируется как принцип (не относящийся к степени несовершенства измерительной техники), называемый *принципом неопределенности*. Он открыт в 1927 г. Гейзенбергом. — *Прим. ред.*

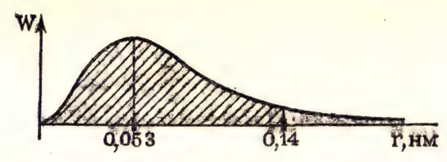


Рис. 9. Распределение вероятности *W* пребывания электрона в зависимости от расстояния *r* ядро — электрон в атоме водорода.
Заштрихованная область отвечает 90 %-ой вероятности

ная теория, так и волновая теория; обе они приводят к одинаковому наглядному представлению, сформулированному как *орбитальная модель атома.* В учении о строении атома используются оба подхода, которые взаимно дополняют друг друга. В трактовке строения электронной оболочки атома и в объяснении механизма образования химической связи всегда нужно иметь в виду двойственный характер электрона, называемый корпускулярно-волновым дуализмом.

Обоснование орбитальной модели атома, исходящее из корпускулярного характера электрона, состоит в следующем. Вероятность определенного положения электрона внутри объема пространства, окружающего атомное ядро, весьма велика, так как рассматривается устойчивое (реально существующее) состояние атома. Если статистически описать меняющееся место пребывания единственного электрона атома водорода в зависимости от расстояния электрона от атомного ядра, то получается частотное (вероятностное) распределение, изображенное на рис. 9. Такое распределение следует понимать так, что на любом выбранном расстоянии от ядра вероятность пребывания электрона одинакова во всех направлениях радиуса-вектора. Для одноэлектронного атома водорода характерна геометрическая модель со сферической симметрией (рис. 10). Как следует из рис. 9, вероятность пребывания электрона в атомном ядре равна нулю, она незначительна вблизи ядра, но быстро возрастает при удалении от ядра. На некотором расстоянии (для атома водорода оно равно $5{,}3 \cdot 10^{-11}$ м и называется *радиусом Бора*) вероятность достигает максимума, а затем медленно уменьшается, асимптотически приближаясь к нулю на расстоянии, стремящемся к бесконечности. Таким образом, невозможно ограничить то пространство, в котором может находиться электрон, т. е. нельзя (без дополнительных условий) указать размеры атома.

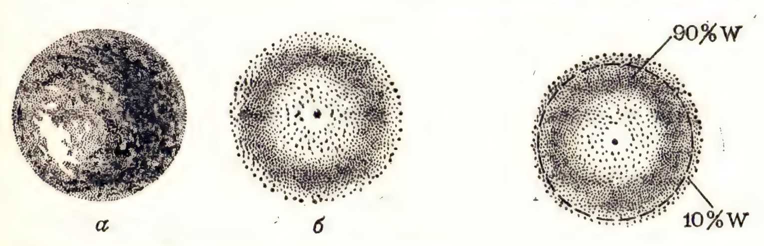


Рис. 10. Орбитальная модель атома водорода:
а — общий вид; *б* — разрез

Рис. 11. Графическое выделение орбитали (области с 90 %-ой вероятностью пребывания электрона) в атоме водорода

Квантово-механическое моделирование пространства, занимаемого одним атомом, основано на допущении, что достаточно ограничить вероятность пребывания электрона объемом, который составляет 90 % (или еще точнее, 95 %) от полного объема пространства вокруг атома, занимаемого электроном. Такой объем пространства называется *атомной орбиталью* (сокращенно АО).

Из-за корпускулярно-волновой природы электрона всегда существует некоторая неопределенность в установлении его места пребывания в атоме. Поэтому понятие «орбиталь» не следует трактовать только как путь движения частицы (такое понятие принято для орбиты в теории Бора), но и как траекторию распространения волны. Нельзя утверждать, что электрон находится в некоторый момент времени в данной точке пространства, но можно говорить о 90 %-ой вероятности его пребывания в ограниченном объеме пространства, которое и есть атомная орбиталь.

Орбиталь единственного электрона в атоме водорода геометрически ограничена радиусом, равным 0,14 нм (см. рис. 9). Если сферическую поверхность, отвечающую этому радиусу, принять за внешнюю границу (называемую *граничной поверхностью* для АО) всего атома водорода, то 10 % вероятности пребывания электрона в атоме оказывается вне нашего внимания (рис. 11).

Наглядное представление об орбитальной модели атома водорода можно получить как результат следующего мысленного эксперимента. Представим себе, что проводится многократная фотосъемка атома водорода, положение электрона в котором, фиксируемое на одном и том же снимке, постоянно меняется. Поскольку атомное ядро остается неподвижным, то, следовательно, получается фотография атома водорода, изображенная на рис. 10, *б* или идентичном ему рис. 11, где круговая штриховая линия ограничивает 90 %-ый объем пространства, т. е. атомную орбиталь. Если 10 %-ое распределение вероятности реального пребывания электрона в атоме удалить с изображения на рис. 11, то получается общий вид орбитальной модели атома водорода (см. рис. 10, *а*).

Обоснование орбитальной модели атома, исходящее из волнового характера электрона, состоит в следующем. Электрон заполняет пространство вокруг атомного ядра в форме стоячей волны, которую наглядно можно представить как *электронное облако*. Отрицательный заряд электрона оказывается неравномерно распределенным во всем объеме пространства вокруг атомного ядра (электрон как бы «размазан» или *делокализован* в этом объеме). Плотность электронного облака, понимаемого как облако электрического заряда электрона, — *электронная плотность* окажется различной и зависящей от расстояния ядро — электрон. Графическое изображение распределения плотности заряда электрона в атоме водорода от расстояния аналогично тому, какое показано на рис. 9, с той лишь разницей, что на ординате следует указать значения электронной плотности. При ограничении электронной плотности до значения ≈ 90 % получается та же орбитальная модель атома.

Таким образом, согласно обоим представлениям о природе электрона и вероятностного распределения самого электрона и его электрического заряда в пространстве вокруг атомного ядра, можно дать следующее определение атомной орбитали:

атомная орбиталь — это геометрический образ, отвечающий объему пространства вокруг атомного ядра, который соответствует 90 %-ой вероятности

нахождения в этом объеме электрона (как частицы) и одновременно 90 %-ой плотности заряда электрона (как волны).

Орбитальная модель атома водорода (см. рис. 11) пригодна и для описания атома следующего элемента — гелия, имеющего два электрона. При этом следует учитывать, что в соответствии с принципом Паули (см. 4.7) на каждой атомной орбитали может находиться не более двух электронов.

Если в атомной орбитали находится только *один* электрон (как в атоме водорода), то говорят об *однократно занятой* или *полузаполненной, полузаселенной* атомной орбитали. Если же в атомной орбитали находится *два* электрона (как в атоме гелия), то говорят о *двукратно занятой* или *полностью заполненной, полностью заселенной* атомной орбитали. Полузаселенные АО играют важнейшую роль при формировании химических связей.

В соответствии с квантово-механическим описанием состояния электрона в атоме, каждый электрон является индивидуальной частицей. Такие его свойства, как масса и заряд не выявляют различий между электронами, особенно между теми электронами, которые находятся на одной атомной орбитали (как в атоме гелия). Собственной характеристикой каждого электрона в атоме является *спин.*

Два электрона, находящиеся в одной атомной орбитали, различаются по спину.

Спин — квантово-механическое свойство электрона, которое невозможно точно объяснить с помощью традиционных представлений на основе механического поведения макрочастиц. Без учета волновых свойств электрона спин можно интерпретировать путем сравнения электрона с шаром, вращающимся вокруг выбранной оси. Спин характеризует направление вращения и, следовательно, при двух возможных направлениях механического вращения должно существовать два разных спина электрона. Концепция о спине электрона в атоме введена в квантовую механику американскими учеными Уленбеком и Гаудсмитом (1925 г.), постулировавшими на основе анализа опытных спектроскопических данных возможность рассмотрения электрона как вращающегося волчка.

Спин — неотъемлемая характеристика электрона в атоме; два электрона на одной атомной орбитали обладают *антипараллельными* спинами.

Атомную орбиталь удобно изображать в виде квадрата, называемого *квантовой ячейкой*, а каждый электрон — вертикальной стрелкой, обозначающей один из двух возможных спинов электрона. Квантовая ячейка с одной стрелкой означает атомную орбиталь с одним электроном, т. е. полузаселенную орбиталь, с двумя стрелками — атомную орбиталь с двумя электронами, т. е. полностью заселенную орбиталь, без стрелок — вакантную орбиталь, т. е. без электронов:

$\square$	*вакантная орбиталь*
$\boxed{\uparrow}$	*полузаселенная орбиталь*
$\boxed{\uparrow\downarrow}$	*полностью заселенная орбиталь*

В квантовой ячейке, характеризующей полузаселенную орбиталь, можно указывать электрон и с противоположно направленным (вниз) спином, но по

традиции заполнение квантовой ячейки начинают тем электроном, спин которого направлен вверх.

Орбитали с *s*-электронами (атомные *s*-орбитали)

Атомную орбиталь, имеющую шаровую симметрию, принято обозначать как *s-орбиталь* (*s*-АО), а находящиеся в ней электроны — как *s-электроны.*

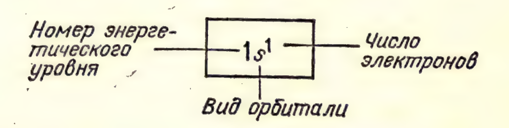
Согласно одной из ранних атомных моделей Бора — Зоммерфельда, различающей круговые и эллиптические электронные орбиты, *s*-электроны совершают движение по круговым орбитам.

На каждом энергетическом уровне в атоме (см. рис. 6) имеется только одна *s*-орбиталь, которая включает (при максимальном ее заселении) два *s*-электрона. С учетом номера энергетического уровня применяют следующие обозначения для *s*-АО:

1*s*-АО — атомная *s*-орбиталь первого (*K*) энергетического уровня
2*s*-АО — атомная *s*-орбиталь второго (*L*) энергетического уровня
3*s*-АО — атомная *s*-орбиталь третьего (*M*) энергетического уровня
4*s*-АО — атомная *s*-орбиталь четвертого (*N*) энергетического уровня
и т. д.

Радиус атомной *s*-орбитали возрастает при увеличении номера энергетического уровня; 1*s*-АО — расположена внутри 2*s*-АО, последняя — внутри 3*s*-АО и т. д. с центром, отвечающим атомному ядру (рис. 12). В целом строение электронной оболочки атома в орбитальной модели представляется слоистым. Каждый энергетический уровень, содержащий электроны, геометрически рассматривается как *электронный слой*, хотя это понятие обычно более применимо в рамках модели Бора.

Для сокращенного обозначения электрона, занимающего атомную *s*-орбиталь, используется обозначение самой *s*-АО (приведенное выше) с верхним цифровым индексом, указывающим число электронов. Например, $1s^1$ — обозначение единственного электрона атома водорода:



Номер энергетического уровня отвечает *главному квантовому числу*, а вид орбитали — *орбитальному квантовому числу* (см. 4.7).

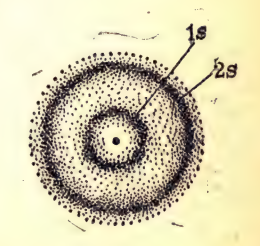


Рис. 12. Электронная оболочка атома бериллия.
1*s*- и 2*s*-АО (в разрезе)

E

2s [↑↓] $_3Li = 1s^2 2s^1$, $_4Be = 1s^2 2s^2$

3 4

1s [↑↓] $_1H = 1s^1$, $_2He = 1s^2$

1 2

а *б*

Рис. 13. Электронные конфигурации атомов водорода, гелия, лития и бериллия:

а — энергетические диаграммы; *б* — электронные формулы. Цифры под стрелками отвечают порядку заполнения 1*s*- и 2*s*-АО электронами

Электронное строение атома водорода изображается следующим образом:

1s [↑]

Последующее заполнение электронами 1*s*- и 2*s*-АО записывается так:

Гелий (2 электрона) — $1s^2$
Литий (3 электрона) — $1s^2 2s^1$
Бериллий (4 электрона) — $1s^2 2s^2$

Представленная запись строения электронной оболочки атома называется *электронной формулой* атома. Электронная формула в сочетании с *энергетической диаграммой* электронной оболочки атома отражают его *электронную конфигурацию.*

На рис. 13 представлена электронная конфигурация атомов водорода, гелия, лития и бериллия. Атомы водорода и гелия на 1*s*-АО имеют соответственно $1e^-$ и $2e^-$; у атома гелия 1*s*-АО является полностью заселенной. У атома лития начинается заполнение второго энергетического уровня; атомы лития и бериллия получают на 2*s*-АО соответственно $1e^-$ и $2e^-$ и у бериллия 2*s*-АО заселяется полностью.

Орбитали с *p*-электронами (атомные *p*-орбитали)

На втором энергетическом уровне атомов, наряду с *s*-АО, появляются другие атомные орбитали, геометрическая форма которых показана на рис. 14.



Рис. 14. Распределение электронной плотности (с вероятностью 90 %) внутри атомной *p*-орбитали (разрез)

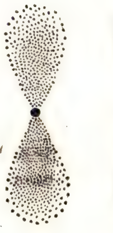




Рис. 15. Упрощенное изображение атомной *p*-орбитали:
а — разрез; *б* — общий вид

Объем пространства с 90 %-ой вероятностью пребывания электрона (с 90 %-ой электронной плотностью) в орбитали этого вида состоит из двух половин, расположенных симметрично относительно выбранной оси вращения. Ось расположена в вертикальной плоскости, отделяющей половины объема друг от друга и называемой *узловой плоскостью* (на рис. 14 ось изображена в виде точки).

Атомную орбиталь, имеющую вращательную (осевую) симметрию принято обозначать как *p-орбиталь* (*p*-АО); находящиеся в ней электроны — это *p*-электроны.

Каждая атомная *p*-орбиталь может принять (при максимальном заполнении) два электрона, подобно любой другой АО. Эти электроны сообща занимают обе половины *p*-орбитали (представление о том, что каждая половина *p*-АО содержит $1e^-$, является ложным). На каждом атомном энергетическом уровне (кроме первого) имеется три атомных орбитали, которым отвечает максимальное заселение шестью электронами.

Все три *p*-АО одного энергетического уровня отличаются друг от друга пространственным расположением; их собственные оси, проходящие через обе половины орбитали и перпендикулярные ее узловой плоскости, образуют систему декартовых координат (обозначения собственных осей *x*, *y*, *z*). Поэтому на каждом энергетическом уровне имеется набор трех атомных *p*-орбиталей: p_x-, p_y- и p_z-АО. Буквы *x*, *y* и *z* соответствуют *магнитному квантовому числу*, позволяющему судить о влиянии внешнего магнитного поля на электронную оболочку атома (подробнее см. 4.7).

В геометрическом представлении три атомные *p*-орбитали одного энергетического уровня (одного электронного слоя) пронизывают друг друга. В первом приближении граничную поверхность *p*-АО изображают в виде двух симметрично расположенных лепестков (гантелеобразная форма, рис. 15). Такой способ изображения, хотя он и приближенный, отражает тот факт, что пребывание электрона вблизи ядра маловероятно (ядро — точка касания двух лепестков на рис. 15, *б*). С учетом такого приближения взаимное расположение трех *p*-АО одного энергетического уровня атома показано на рис. 16.

В атомной модели Бора — Зоммерфельда *p*-электроны совершают движение по эллиптическим орбитам; оси трех атомных *p*-орбит в этой модели соответствуют большим осям эллипсов.

В ряду элементов, составленном по возрастанию порядкового номера *Z*, *p*-электрон впервые появляется у элемента бора. Заполнение трех *p*-АО вто-

Рис. 16. Пространственное расположение трех атомных *p*-орбиталей одного энергетического уровня в декартовой системе координат

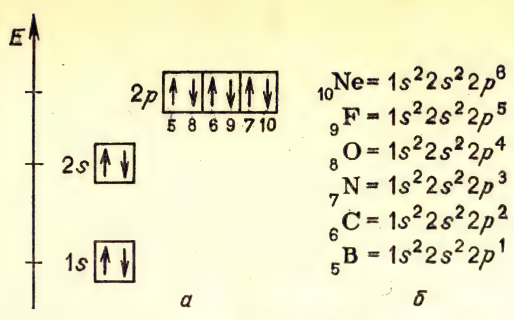


Рис. 17. Электронные конфигурации атомов бора, углерода, азота, кислорода, фтора и неона:
а — энергетические диаграммы; *б* — электронные формулы

рого энергетического уровня у атомов элементов от бора до неона протекает в соответствии с записью:

Бор ($Z = 5$)	$1s^2 2s^2 2p^1$	$2p_x^1$
Углерод ($Z = 6$)	$1s^2 2s^2 2p^2$	$2p_x^1 2p_y^1$
Азот ($Z = 7$)	$1s^2 2s^2 2p^3$	$2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$
Кислород ($Z = 8$)	$1s^2 2s^2 2p^4$	$2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$
Фтор ($Z = 9$)	$1s^2 2s^2 2p^5$	$2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$
Неон ($Z = 10$)	$1s^2 2s^2 2p^6$	$2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$

В этой записи помимо полных электронных формул атомов (указанных до вертикали) справа от вертикали показано, как заполняются отдельные $2p$-АО: сначала каждая $2p$-АО получает по одному электрону, затем (начиная с атома кислорода) происходит полное заселение вторыми электронами (иллюстрация правила Хунда, см. 4.7). У атома любого из этих элементов заполнение второго энергетического уровня начинается с $2s$-АО, как у атомов Li и Be, что наглядно показано на энергетических диаграммах их электронных оболочек (рис. 17).

В атоме неона (Z-10) заканчивается заполнение второго энергетического уровня (второго электронного слоя); последующие электроны, начиная с атома натрия (Z-11), заселяют третий энергетический уровень. Электронные формулы атомов элементов от натрия до аргона записываются так:

Натрий ($Z = 11$)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	[Ne] $3s^1$
Магний ($Z = 12$)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	[Ne] $3s^2$
Алюминий ($Z = 13$)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^3 3p^1$	[Ne] $3s^2 3p^1$
Кремний ($Z = 14$)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	[Ne] $3s^2 3p^2$
Фосфор ($Z = 15$)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	[Ne] $3s^2 3p^3$
Сера ($Z = 16$)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	[Ne] $3s^2 3p^4$
Хлор ($Z = 17$)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	[Ne] $3s^2 3p^5$
Аргон ($Z = 18$)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	[Ne] $3s^2 3p^6$

Заполнение 3s- и 3p-АО протекает идентично заселению второго энергетического уровня. Вначале заполняется единственная 3s-АО, затем последовательно каждая из трех 3p-АО сначала одним электроном у атомов алюминия, кремния и фосфора, а далее вторым электроном у атомов серы, хлора и аргона до тех пор, пока на третьем энергетическом уровне не появится $8e^-$.

Помимо полных электронных формул справа от вертикали приведены *сокращенные электронные формулы* атомов элементов от натрия до аргона. В них полностью заполненные 1s-, 2s- и 2p-АО указаны в квадратных скобках символом элемента — неона, которому отвечает электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6$. Часть атома, отвечающая ядру этого атома и электронам атома предыдущего в Периодической системе благородного газа, называется *атомным остовом.* Запись электронной формулы атома в виде остова с последующими заполняющимися орбиталями весьма удобна, так как остовы атомов не изменяются при протекании химических реакций.

У атомов двух следующих элементов — калия (Z-19) и кальция (Z-20) начинается заполнение 4s-АО (четвертого энергетического уровня), несмотря на то, что третий энергетический уровень обладает емкостью в $18e^-$ (см. 4.5). Полные и сокращенные электронные формулы атомов калия и кальция записываются так:

Калий ($Z = 19$)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	$[Ar]\,4s^1$
Кальций ($Z = 20$)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	$[Ar]\,4s^2$

В сокращенных электронных формулах атомов калия и кальция вместо электронной формулы аргона ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) приведен символ этого элемента в квадратных скобках, заменяющий полную электронную формулу аргона.

Энергетические диаграммы заполнения электронной оболочки атомов элементов от натрия до кальция и их сокращенные электронные формулы приведены на рис. 18.

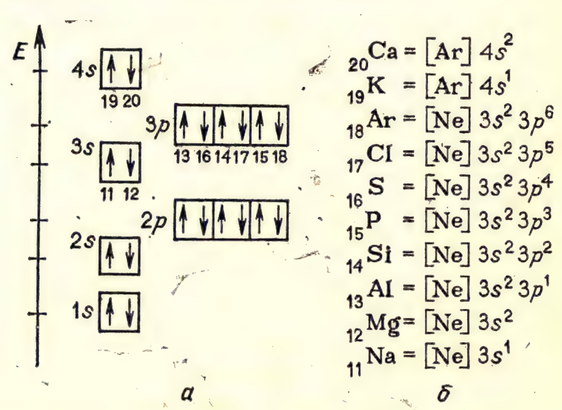


Рис. 18. Электронные конфигурации атомов элементов от натрия до кальция: *а* — энергетические диаграммы; *б* — сокращенные электронные формулы

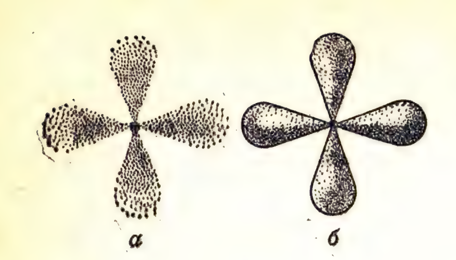


Рис. 19. Упрощенное изображение одной из форм атомной *d*-орбитали:
а — разрез; *б* — общий вид

Орбитали с *d*- и *f*-электронами (атомные *d*- и *f*-орбитали)

Атомные *s*-орбитали имеются на всех энергетических уровнях, атомные *p*-орбитали — на всех уровнях, кроме первого. На третьем и последующих энергетических уровнях к одной *s*-АО и трем *p*-АО присоединяется пять атомных орбиталей, получивших название *d-орбиталей*, а на четвертом и последующих уровнях — еще семь атомных орбиталей, называемых *f-орбиталями*.

Граничные поверхности *d*- и *f*-АО отличаются большим разнообразием и очень сложны для наглядного изображения; пример одной из форм *d*-АО, так называемой четырехлепестковой розетки, показан на рис. 19. Пять *d*-АО и семь *f*-АО одного энергетического уровня отличаются друг от друга не только по форме, но и по геометрическому расположению в пространстве, что передается различными значениями магнитного квантового числа, как и для трех *p*-АО. Каждая *d*-АО и *f*-АО может принять два электрона, следовательно, все *d*-АО одного энергетического уровня будут заполнены д е с я т ь ю, а все *f*-АО — ч е т ы р н а д ц а т ь ю электронами.

Первый элемент, в атоме которого появляется *d*-электрон, — скандий (Z-21); в атомах следующих элементов продолжается заполнение пяти 3*d*-АО электронами, которое заканчивается у цинка ($Z = 30$):

Скандий ($Z = 21$)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$	$[Ar]\, 3d^1 4s^2$
. . . .		. . . .
Цинк ($Z = 30$)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$	$[Ar,\, 3d^{10}]\, 4s^2$

В сокращенной электронной формуле атома цинка десять 3*d*-электронов указаны внутри скобок, поскольку все пять 3*d*-АО, как полностью заполненные электронами, становятся частью атомного остова и в образовании химических связей участия не принимают.

Энергетические диаграммы и электронные формулы элементов, следующих за кальцием, подробнее рассмотрены в разд. 4.7.

4.7. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОДУРОВНИ МНОГОЭЛЕКТРОННОГО АТОМА. ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКИ

Квантово-механические расчеты показывают, что в многоэлектронных атомах энергия электронов одного уровня неодинакова; электроны заполняют атомные орбитали разных видов и имеют разную энергию. Каждый энергетический уровень, кроме первого, расщепляется на такое число *энергетических подуровней*, сколько видов орбиталей включает этот уровень. Второй

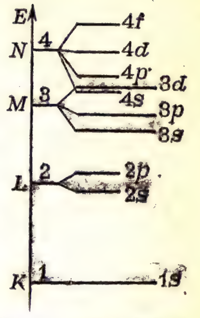
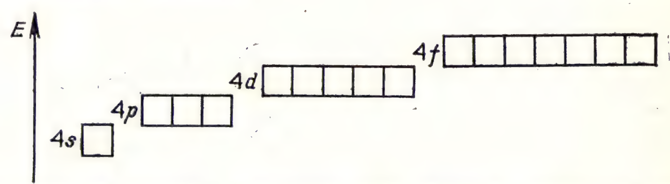


Рис. 20. Расщепление второго, третьего и четвертого энергетических уровней многоэлектронного атома на энергетические подуровни

энергетический уровень расщепляется на два подуровня (2*s*- и 2*p*-подуровни), третий энергетический уровень — на три подуровня (3*s*-, 3*p*- и 3*d*-подуровни) и т. д. Расщепление второго, третьего и четвертого энергетических уровней показано на рис. 20. Каждый *s*-подуровень содержит одну *s*-АО, каждый *p*-подуровень — три *p*-АО, каждый *d*-подуровень — пять *d*-АО и каждый *f*-подуровень — семь *f*-АО. Например, четвертый энергетический уровень имеет следующие подуровни и атомные орбитали:



Энергетический уровень характеризуется *главным квантовым числом n*. Для всех известных элементов значения *n* изменяются от 1 до 7. Электроны в многоэлектронном атоме, находящемся в *основном* (*невозбужденном*) состоянии, занимают энергетические уровни от первого до седьмого.

Энергетический подуровень характеризуется *орбитальным квантовым числом l*. Для каждого уровня ($n = \text{const}$) квантовое число l принимает все целочисленные значения от 0 до ($n - 1$), например, при $n = 3$ значениями l будут 0, 1 и 2. Орбитальное квантовое число определяет геометрическую форму (симметрию) орбиталей *s*-, *p*-, *d*-, *f*-подуровня. Очевидно, что во всех случаях $n > l$; при $n = 3$ максимальное значение l равно 2.

Существующие подуровни для первых четырех энергетических уровней, числа атомных орбиталей и электронов в них приведены в табл. 9. Для пятого энергетического уровня ($n = 5$) теоретически возможны значения $l = 0$, 1, 2, 3 и 4, причем $l = 4$ отвечает пятому виду орбиталей (*g*-орбиталь) и пятому типу подуровней (*g*-подуровень). Однако для всех известных элементов атомные *g*-орбитали не заполняются электронами; на пятом энергетическом уровне электронами заполняются только 5*s*-, 5*p*-, 5*d*- и 5*f*-АО. Те же орбитали заселяются у атомов элементов на шестом (*n*-6) и седьмом (*n*-7) энергетических уровнях. Заселение орбиталей разных видов на этих уровнях можно установить по данным Приложения 2.

Закономерность заполнения электронных оболочек атомов определяется принципом запрета, установленным в 1925 г. швейцарским физиком Паули (*принцип Паули*):

в атоме не могут одновременно находиться два электрона в тождественных состояниях.

Два электрона, занимающие в атоме разные энергетические уровни (разные значения *n*) и подуровни (разные значения *l*), находятся в различных квантово-механических состояниях. Различие электронов, занимающих раз-

Таблица 9. Энергетические уровни, подуровни и орбитали многоэлектронного атома

Энергетический уровень n	Энергетический подуровень		Обозначение орбитали	Число орбиталей n^2		Число электронов $2n^2$	
	l	вид орбитали					
1	0	s	1s	1		2	
2	0	s	2s	1	4	2	8
	1	p	2p	3		6	
3	0	s	3s	1	9	2	18
	1	p	3p	3		6	
	2	d	3d	5		10	
4	0	s	4s	1	16	2	32
	1	p	4p	3		6	
	2	d	4d	5		10	
	3	f	4f	7		14	

ные атомные орбитали одного подуровня (n, l = const), кроме s-подуровня, характеризуется *магнитным квантовым числом* m_l. Это число называется магнитным, поскольку оно характеризует поведение электронов во внешнем магнитном поле. Если значение l определяет геометрическую форму атомных орбиталей подуровня, то значение квантового числа m_l устанавливает взаимное пространственное расположение этих орбиталей (в разд. 4.6 дано обсуждение геометрической направленности осей трех p-АО, обозначаемых p_x-, p_y- и p_z-АО).

Магнитное квантовое число m_l в пределах данного подуровня (n, l = const) принимает все целочисленные значения от $+l$ до $-l$, включая нуль. Для s-подуровня (n = const, $l = 0$) возможно только одно значение $m_l = 0$, откуда и следует, что на s-подуровне любого (от первого до седьмого) энергетического уровня содержится о д н а s-АО (см. табл. 9).

Для p-подуровня ($n > 1$, $l = 1$) m_l может принимать три значения $+1$, 0, -1, следовательно, на p-подуровне любого (от второго до седьмого) энергетического уровня содержится т р и p-АО (см. табл. 9).

Для d-подуровня ($n > 2$, $l = 2$) m_l имеет пять значений $+2$, $+1$, 0, -1, -2 и, как следствие, d-подуровень любого (от третьего до седьмого) энергетического уровня обязательно содержит п я т ь d-АО (см. табл. 9).

Аналогично, для каждого f-подуровня ($n > 3$, $l = 3$) m_l имеет семь значений $+3$, $+2$, $+1$, 0, -1, -2, -3 и поэтому любой f-подуровень содержит с е м ь f-АО (см. табл. 9).

Таким образом,

каждая атомная орбиталь однозначно определяется тремя квантовыми числами — главным n, орбитальным l и магнитным m_l.

Сочетание трех квантовых чисел, характеризующих конкретную атомную орбиталь, выбирается из ансамбля всех возможных значений квантовых чисел:

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, \ldots\ldots\ldots, \infty$$
$$l = 0, 1, 2, \ldots\ldots\ldots\ldots, (n-1)$$
$$m_l = +l, +(l-1), \ldots\ldots, +1, 0, -1, \ldots\ldots -(l-1), -l$$

При $n = \text{const}$ строго определены все относящиеся к данному энергетическому уровню значения l, а при $l = \text{const}$ — все относящиеся к данному энергетическому подуровню значения m_l.

В виду того, что каждая орбиталь может максимально заполняться двумя электронами, число электронов, которое может разместиться на каждом энергетическом уровне и подуровне, вдвое больше числа орбиталей на данном уровне или подуровне (ср. соответствующие данные в табл. 9). Поскольку электроны, находящиеся в одной атомной орбитали, имеют одинаковые значения квантовых чисел n, l и m_l, то для отличия двух электронов на одной орбитали используется четвертое, *спиновое квантовое число* m_s, которое определяется спином электрона (см. 4.6). В соответствии с принципом Паули можно утверждать, что

каждый электрон в атоме однозначно характеризуется своим набором четырех квантовых чисел — главного n, орбитального l, магнитного m_l и спинового m_s.

Заселение электронами энергетических уровней, подуровней и атомных орбиталей подчиняется следующему правилу *:

в невозбужденном атоме все электроны обладают наименьшей энергией.

Это означает, что каждый из электронов, заполняющих оболочку атома, занимает такую орбиталь, чтобы атом в целом имел минимальную энергию. Последовательное квантованное возрастание энергии подуровней происходит в следующем порядке (ср. с рис. 20):

$$1s - 2s - 2p - 3s - 3p - 4s - 3d - 4p - 5s - \ldots$$

Полностью этот ряд показан ниже на рис. 22.

Такой порядок увеличения энергии подуровней отражен в электронных формулах атомов элементов (см. Приложение 2); он же определяет расположение элементов в Периодической системе. Отсюда вытекает, в частности, что у атомов калия и кальция происходит предварительное заселение $4s$-подуровня до появления первого электрона на $3d$-подуровне атома скандия. После заполнения всего $3d$-подуровня у атома цинка продолжается заполнение четвертого энергетического уровня (его $4p$-подуровня у атомов элементов от галлия до криптона).

Заполнение атомных орбиталей внутри одного энергетического подуровня происходит в соответствии с правилом, сформулированным немецким физиком Ф. Хундом (1927 г.) (*правило Хунда* **):

атомные орбитали, принадлежащие к одному подуровню, заполняются каждая вначале одним электроном, а затем происходит их заполнение вторыми электронами.

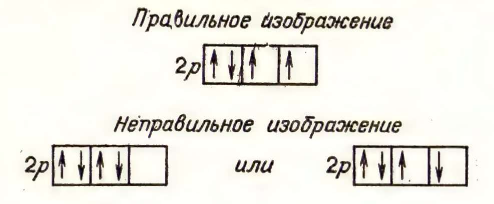
Действие правила Хунда проиллюстрировано в разд. 4.6 при описании электронной конфигурации атомов элементов от бора до неона; каждая из орбиталей ($2p_x$-, $2p_y$- и $2p_z$-АО) получает по одному электрону, а затем

---

* В отечественной химической литературе оно называется *принципом минимума энергии*. — *Прим. ред.*

** Другое название — *принцип максимальной мультиплетности*, т. е. максимально возможного параллельного направления спинов электронов одного энергетического подуровня. — *Прим. ред.*

происходит их достройка вторыми электронами (см. также рис. 17 и 18). В соответствии с правилом Хунда при заполнении *p*-, *d*- или *f*-подуровней число электронов с параллельными спинами (число неспаренных электронов) должно быть максимальным при заданном числе электронов на подуровне. Так, для четырех электронов на 2*p*-подуровне при правильном их расположении имеется два неспаренных электрона, а в неправильных изображениях неспаренные электроны с параллельными спинами отсутствуют:



При заполнении 3*d*-подуровня наблюдаются некоторые кажущиеся отклонения от рассмотренных принципов построения электронной оболочки атома.

Пример. Атомы хрома (*Z*-24) и меди (*Z*-29) теоретически должны иметь электронную конфигурацию:

$$Cr = [Ar]\,3d^4 4s^2 \quad и \quad Cu = [Ar]\,3d^9 4s^2$$

Экспериментально обнаружено, что эти атомы в основном состоянии обладают следующей электронной конфигурацией:

$$Cr[Ar]\,3d^5 4s^1 \quad и \quad Cu = [Ar]\,3d^{10} 4s^1$$

Энергетические диаграммы электронных оболочек и сокращенные электронные формулы атомов элементов от скандия (*Z*-21) до криптона (*Z*-36) изображены на рис. 21, который является естественным продолжением рис. 13, 17 и 18 и, таким образом, отражает электронное строение атомов первых 36 элементов Периодической системы — от водорода до криптона.

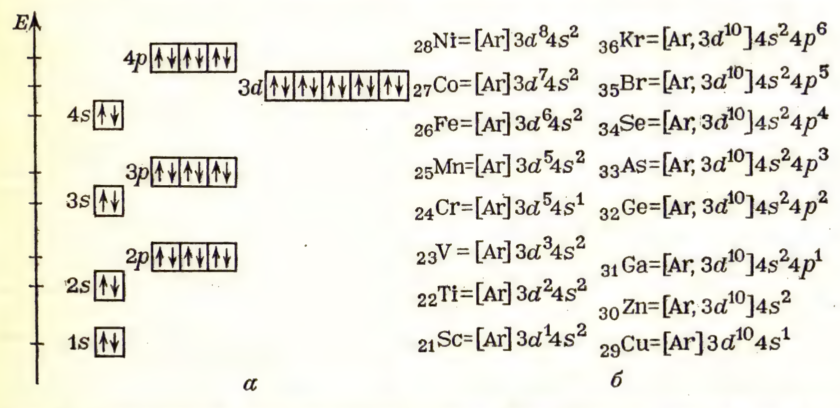


Рис. 21. Электронные конфигурации атомов элементов от скандия до криптона:
а — энергетические диаграммы; *б* — сокращенные электронные формулы

Аналогичное явление перераспределения электронов между соседними (и близкими) по энергии подуровнями имеет место у атомов многих других элементов (отмеченных особо в Приложении 2). Именно при таком распределении электронов энергетическое состояние их (и атома в целом) наиболее выгодно в соответствии с принципом минимума энергии. Считается, что под влиянием других электронов и для уменьшения общей энергии атома совершается «перескок» электрона с 4*s*-подуровня на 3*d*-подуровень атомов Cr и Cu, так как при этом возникают полузаполненный ($3d^5$) и полностью заполненный ($3d^{10}$) подуровни, обладающие минимальной энергией и максимальной устойчивостью.

Максимальную устойчивость проявляют также атомы благородных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), которые с трудом вступают в химическое взаимодействие с атомами других элементов (отсюда их старое групповое название — инертные газы, которое теперь не используется). Атомы этих элементов содержат по $8e^-$ (октет электронов) на высшем (для каждого элемента) энергетическом уровне.

На высшем энергетическом уровне свободного атома может находиться не более восьми электронов.

Электроны, находящиеся на высшем энергетическом уровне атома (во внешнем электронном слое) называются *внешними*; число внешних электронов у атома любого элемента никогда не бывает больше восьми. Для многих элементов именно число внешних электронов (при заполненных внутренних подуровнях) в значительной степени определяет их химические свойства. Для других электронов, у атомов которых есть незаполненный внутренний подуровень, например 3*d*-подуровень у атомов таких элементов, как Sc, Ti, Cr, Mn и др. (см. рис. 21), химические свойства зависят от числа как внутренних, так и внешних электронов. Все эти электроны называются *валентными*; в сокращенных электронных формулах атомов они записываются после условного обозначения атомного остова, т. е. после выражения в квадратных скобках.

5. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

5.1. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

К середине XIX в. число известных химических элементов возросло настолько (оно достигло 63), что возникла потребность их упорядочения.

В 1864 г. немецкий химик Мейер опубликовал таблицу 27 элементов, расположенных по возрастанию их относительных атомных масс и сгруппированных по их валентности. Остальные известные элементы Мейер не смог включить в эту таблицу по той причине, что для этих элементов не были установлены либо точные значения их относительных атомных масс, либо точные значения валентности.

История развития химии показала, что Мейер был на правильном пути в своих попытках классифицировать элементы. В сущности правильной была

выбранная им и единственная в то время для всех химических элементов общая их характеристика (физическая величина) — масса.

В 1869 г. русский ученый Д. И. Менделеев составил таблицу, включающую большинство известных элементов, в которой элементы были сгруппированы в нескольких горизонтальных рядах так, что вертикальные столбцы включали элементы, сходные по химическим свойствам. Эта таблица, которую Менделеев назвал системой элементов, сегодня называется *Периодической системой химических элементов* (ее современный вид приведен на переднем форзаце). Кроме того, им был открыт и сформулирован фундаментальный закон природы — закон периодичности *. Это основной химический закон, который называется *Периодическим законом.*

Современная формулировка Периодического закона такова:

свойства элементов находятся в периодической зависимости от их порядкового номера.

За основу классификации элементов Менделеев, как и Мейер, принял массу, но при этом Менделеев не рассматривал массу как единственную характеристику элемента. В современной формулировке Периодического закона отражается зависимость свойств элементов от порядкового номера элемента Z, т. е. от заряда ядра атомов, поскольку именно величина Z однозначно характеризует химический элемент (см. 1.6). Не менее важным был учет Менделеевым химических свойств элементов; именно эти свойства для некоторых элементов оказались решающими при выборе места данного элемента в таблице. В наши дни открытие Менделеева блестяще подтвердилось; все новые элементы, как обнаруженные в природе, так и синтезированные искусственно, занимают свое естественное место в Периодической системе.

5.2. СТРОЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Из различных способов представления Периодической системы химических элементов, которые используются в науке, основными и наиболее распространенными являются **короткопериодная форма** (см. передний форзац) и **длиннопериодная форма** (см. задний форзац). Они взаимно дополняют друг друга и в целом идентичны.

Периодическая система содержит семь **периодов** (1—7) — горизонтальных последовательностей элементов, расположенных по возрастанию порядкового номера. В системе длиннопериодной формы каждому периоду соответствует одна горизонталь, а в системе короткопериодной формы период, начиная с четвертого, разделен примерно пополам. Так, четвертый период в короткопериодной форме состоит из одной горизонтали, включающей элементы калий — никель, и второй горизонтали с элементами от меди до криптона.

---

* В своем учебнике «Основы химии», написанном в 1868—1870 г., Д. И. Менделеев дал следующую формулировку этого закона: «Свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов, находятся в периодической зависимости (или, выражаясь алгебраически, образуют периодическую функцию) от величины атомных весов элементов». (М. — Л., Госхимиздат, 1948, т. II, с. 80). — *Прим. ред.*

Каждый период содержит определенное число элементов:

1 период (1 малый период)	— 2 элемента
2 период (2 малый период)	— 8 элементов
3 период (3 малый период)	— 8 элементов
4 период (1 большой период)	— 18 элементов
5 период (2 большой период)	— 18 элементов
6 период (3 большой период)	— 32 элемента
7 период (4 большой период)	— не закончен (пока 23 элемента)

Названия периодов, указанные в скобках, встречаются в литературе прошлых лет, но сегодня не применяются.

Вертикальные столбцы в Периодической системе называются **группами** элементов.

Группа — вертикальная последовательность элементов в Периодической системе, обладающих однотипной электронной конфигурацией атомов и сходными химическими свойствами.

Периодическая система включает 16 групп. В короткопериодном варианте группы, содержащие 5 элементов (или более), называются **главными**, а остальные группы (начинающиеся с 4 периода) — **побочными** *.

В короткопериодном варианте главная группа и отвечающая ей по месторасположению побочная группа отмечаются *номерами групп* (римские цифры) — от I до VIII. В длиннопериодном варианте главные группы обозначаются римской цифрой и буквой А — IA — VIIIA, а побочные группы — римской цифрой и буквой Б — IБ — VIIIБ. Этими обзначениями удобно пользоваться ввиду их краткости.

Элементы некоторых групп получили собственные групповые названия:

Элементы IA группы (Li — Fr)	— щелочные элементы
Элементы IIA группы (Ca — Ra)	— щелочноземельные элементы
Элементы VIA группы (O — Po)	— халькогены
Элементы VIIA группы (F — At)	— галогены
Элементы VIIIA группы (He — Rn)	— благородные газы
Элементы IIIБ группы (La — Lu)	— лантаноиды
Элементы IIIБ группы (Ac — Lr)	— актиноиды

Среди элементов VIIIБ группы, разделенной на *триады* (Fe—Co—Ni, Ru—Rh—Pd, Os—Ir—Pt) различают семейство железа (Fe—Co—Ni) и семейство платины (две остальные триады).

В старой химической литературе часто употреблялись названия групп по первым их элементам, т. е. IIA группа — группа бериллия, IIБ группа — группа цинка. Однако использование этих названий неправомерно, поскольку вынесенные в название всей группы элементы (бериллий, цинк) наиболее отличны по химическим свойствам от остальных элементов.

В Периодической системе любой формы для каждого элемента указывается его символ и порядковый номер, а если позволяет место, то приводится название элемента и значение относительной атомной массы. Координатами положения элемента в Периодической системе являются номер периода и номер группы: например, элемент с координатами 3, VIA — это элемент сера S с порядковым номером 16.

---

* Ранее назывались главными и побочными подгруппами, составлявшими восемь групп.

5.3. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Периодический закон и его табличное выражение — Периодическая система тесно связаны со строением атомов элементов. Последовательность расположения в Периодической системе всех известных элементов от водорода H до элемента 109 по возрастанию порядкового номера отражает постепенное заполнение ядра атома протонами, а электронной оболочки электронами, что придает ясный физический смысл значениям порядкового номера.

Между положением элементов в Периодической системе и строением их атомов существует следующая взаимосвязь:

1) атомы всех элементов одного и того же периода имеют равное число энергетических уровней, частично или полностью заполненных электронами;

2) атомы всех элементов главных групп (А-групп) имеют равное число внешних электронов (электронов на высшем энергетическом уровне).

Номер периода показывает:

число электронных слоев (см. 4.5),

номер внешнего электронного слоя,

число энергетических уровней (см. 4.7),

номер высшего энергетического уровня,

значение главного квантового числа для высшего энергетического уровня (см. 4.7).

Поскольку в атомах всех известных элементов в предельном случае заполняется (полностью или частично) семь энергетических уровней, в Периодической системе имеется семь периодов.

Номер главной группы (А-группы) показывает:

число внешних электронов, или

число электронов на внешнем энергетическом уровне.

Поскольку во внешнем электронном слое атома может быть максимум восемь электронов, а заполнение внешнего слоя происходит у атомов элементов А-групп, в Периодической системе имеется восемь главных групп, или групп IA — VIIIA.

Нередко при объяснении химической связи между атомами символы элементов А-групп записывают с условным указанием числа внешних электронов (электрон обозначают точкой). Для первых двадцати элементов получаются следующие изображения:

H• :He

Li• •Be• •B• •C• :N• :O: :F: :Ne:

Na• •Mg• •Al• •Si• :P• :S: :Cl: :Ar:

K• •Ca•

Символ элемента означает остов его атома, т. е. ядро атома со всеми внутренними электронами.

Для элементов побочных групп (Б-групп) не существует прямой связи между номером группы и числом внешних электронов, поскольку в атомах этих элементов заполняются внутренние энергетические уровни (см., например, рис. 21). За редким исключением можно утверждать, что

атомы элементов побочных групп (Б-групп), имеют, как правило, два внешних электрона.

Рис. 22 иллюстрирует принцип заполнения электронами энергетических уровней (от первого до седьмого) и достраивание подуровня для атомов всех известных элементов (от водорода до элемента 109). Стрелки, соединяющие символы элементов, показывают последовательность заполнения уровней и подуровней. Поскольку энергетические различия между подуровнями на высоких уровнях невелики, возможны отклонения от указанного порядка заполнения. В Приложении 2 показаны реальные электронные конфигурации атомов элементов (отклонения от порядка заполнения отмечены особо).

Из рис. 22 следует, что в Периодической системе отчетливо различаются четыре секции элементов в зависимости от вида заселяемого электронами подуровня:

s-элементы — достраивается *s*-подуровень
p-элементы — достраивается *p*-подуровень
d-элементы — достраивается *d*-подуровень
f-элементы — достраивается *f*-подуровень

Особое положение занимают водород и гелий — элементы первого периода. Водород обычно помещают в IA группу, над щелочными элементами, реже — в VIIA группу, над галогенами. По современным представлениям водород не относят ни к какой группе, а считают просто элементом первого периода. Гелий, хотя он и является *s*-элементом, по свойствам близок к элементам VIIIA группы и поэтому его помещают в Периодической системе над другими благородными газами.

Рис. 22 наглядно демонстрирует связь между указанной в 5.2 емкостью каждого периода (число элементов) и заполнением соответствующих подуровней атомов элементов:

1 период (2 элемента)	$1s^2$
2 период (8 элементов)	$2s^22p^6$
3 период (8 элементов)	$3s^23p^6$
4 период (18 элементов)	$4s^24p^63d^{10}$
5 период (18 элементов)	$5s^25p^64d^{10}$
6 период (32 элемента)	$6s^26p^65d^{10}4f^{14}$

Все *s*- и *p*-элементы относятся к элементам А-групп, все *d*- и *f*-элементы — к элементам Б-групп. В каждом периоде, начиная с четвертого, секции *s*- и *p*-элементов разделены секцией *d*-элементов (в шестом и седьмом периодах еще и секцией *f*-элементов), поэтому *d*-элементы часто называют также *переходными элементами.*

Для интерпретации химической связи важно понятие о валентных электронах (см. 6.1). Для атомов элементов А-групп валентными являются электроны застраивающихся *s*- и *p*-подуровней, для атомов элементов Б-групп — электроны *s*- и *d*-подуровней, к которым у атомов лантаноидов и актиноидов добавляются электроны *f*-подуровня. Именно между этими валентными подуровнями происходит «перескок» электронов, вызывающий отклонение электронных конфигураций от последовательности заполнения, показанной на рис. 22 (ср. с данными Приложения 2). Однако большого влияния на химические свойства элементов такие переходы как у хрома ($3d^44s^2 \longrightarrow 3d^54s^1$) или меди ($3d^94s^2 \longrightarrow 3d^{10}4s^1$) существенного влияния не оказывают, поскольку эти электроны все равно остаются валентными.

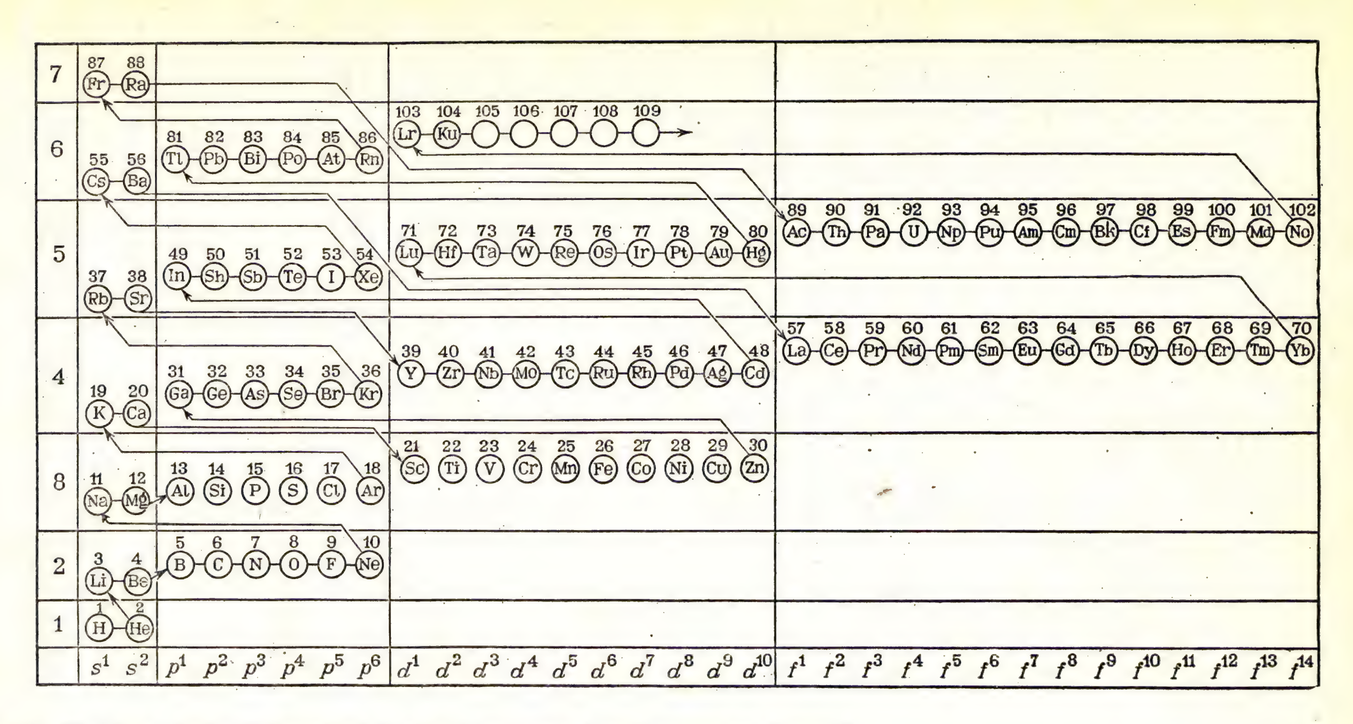


Рис. 22. Схема, характеризующая принцип заполнения энергетических уровней

5.4. ВАЛЕНТНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Для элементов главных групп (А-групп) число внешних электронов у их атомов определяется номером группы. Внешние электроны атомов элементов А-групп одновременно являются их валентными электронами, поэтому существует определенная связь между номером А-группы и наивысшей валентностью элементов этих групп (подробнее о валентности см. 6.13). Речь идет о стехиометрической валентности, высшее значение которой для элементов А-групп, как правило, р а в н о номеру группы, но возможны и более низкие значения:

Группа	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Валентность	1	2	3	4	5	6	7
				2	3	4	5
						2	3
							1

Элементы групп IVA—VIIA могут иметь несколько значений валентности, причем, как правило, валентность уменьшается ступенчато на 2 единицы. Такое изменение валентности объясняется тем, что в образовании химической связи электроны участвуют попарно (см. 6.2), чем и обусловлено распределение валентных электронов вокруг атомов.

П р и м е р. Сера с кислородом образует сульфат-ион SO_4^{2-} и сульфит-ион SO_3^{2-}, а с водородом — сероводород H_2S; в этих соединениях сера проявляет валентность 6, 4 и 2 соответственно, поскольку в образовании связей участвует 6, 4 и 2 электрона атома серы:

```
[      :Ö:       ]2-     [:Ö: :S̈: Ö:]2-      H:S̈:
[ :Ö:  :S̈:  Ö: ]        [    :Ö:     ]         H
[      :O:       ]
```

Элементы А-групп в соединениях с кислородом проявляют, как правило, высшее значение валентности, а в соединениях с водородом высшая валентность достигается только для элементов групп IA—IVA; для элементов групп VA—VIIA их валентность в соединениях с водородом уменьшается от 3 до 1 (табл. 10). Из этого правила важнейшие исключения составляют: **кислород** (VIA группа) всегда **двухвалентен, фтор** (VIIA группа) всегда **одновалентен.**

До 1962 г. элементы VIIIA группы — благородные газы — считались абсолютно нереакционноспособными и поэтому нульвалентными, а саму VIIIA-группу называли нулевой главной группой. Позднее инертность некоторых благородных газов (Kr, Xe, Rn) была преодолена: получено много соединений, особенно для ксенона, в которых этот элемент проявляет значения валентности по кислороду, равные 8 (высшее значение), 6, 4 и 2, как это и должно быть у элемента VIIIA группы.

В отличие от элементов главных групп элементы побочных групп (Б-групп) в большинстве соединений не проявляют высшую валентность, равную номеру группы, а в отдельных соединениях она, наоборот, превышает номер группы, например в соединениях меди и золота. В целом переходные элементы проявляют большое разнообразие химических свойств в

Таблица 10. Высшая валентность элементов А-групп по кислороду и водороду

Высшая валентность	Группа						
	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
По кислороду	1 Na_2O	2 MgO	3 Al_2O_3	4 SiO_2	5 P_4O_{10}	6 SO_3	7 Cl_2O_7
По водороду	1 NaH	2 MgH_2	3 AlH_3	4 SiH_4	3 PH_3	2 H_2S	1 HCl

образуемых ими соединениях и, следовательно, имеют большой набор различных валентностей.

5.5. СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Металлы и неметаллы. Все элементы в Периодической системе делят условно на металлы и неметаллы. К неметаллическим элементам относятся:

He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, F, Cl, Br, I, At, O, S, Se.
Te, N, P, As, C, Si, B, H

Все остальные элементы считаются металлическими.

Простые вещества (элементы в свободном виде) также подразделяют на металлы и неметаллы, основываясь на их физико-химических свойствах. Так, по физическим свойствам, например по электронной проводимости, бор — неметалл, а медь — металл, хотя и возможны исключения (графит).

В Периодической системе неметаллы — это элементы главных групп (А-групп), начиная с IIIA группы (бор); остальные элементы А-групп и все элементы Б-групп — металлы. В главных группах металлические свойства отчетливее выражены для более тяжелых элементов, причем в IA-группу входят только металлы, а в VIIA и VIIIA группы — только неметаллы.

В главных группах металлические свойства элементов увеличиваются, а неметаллические свойства уменьшаются с возрастанием порядкозого номера элемента.

В периодах для элементов главных групп металлические свойства уменьшаются, а неметаллические свойства увеличиваются с возрастанием порядкового номера элемента.

Отсюда следует, что самый типичный неметаллический элемент — это фтор F, самый типичный металлический элемент — это цезий Cs (если не рассматривать элементы седьмого незаконченного периода, в частности аналог цезия — радиоактивный элемент франций Fr).

В Периодической системе отчетливо видны естественные границы, относительно которых наблюдается изменение свойств элементов. IA группа содержит типичные металлы, элементы VIIIA группы (благородные газы) — типичные неметаллы, промежуточные группы включают неметаллы («вверху»

таблицы элементов) и металлы («внизу» таблицы элементов). Другая граница между металлами и неметаллами соответствует элементам Be — Al — Ge — Sb — Po (*диагональная* граница). Элементы самой этой границы и примыкающие к ней обладают одновременно и металлическими, и неметаллическими свойствами; этим элементам свойственно *амфотерное поведение* (см. ниже). Простые вещества этих элементов могут встречаться как в виде металлических, так и неметаллических модификаций (аллотропных форм). В литературе прошлых лет такие элементы, как германий Ge, называли полуметаллами.

В качестве меры металлического и неметаллического характера элементов можно принять энергию ионизации их атомов. *Энергия ионизации* — это энергия, которую необходимо затратить для полного удаления одного электрона из атома. Обычно металлы обладают относительно низкой энергией ионизации (496 кДж/моль для Na, 503 кДж/моль для Ba, 589 кДж/моль для Tl), а неметаллы — высокой энергией ионизации (1680 кДж/моль для F, 1401 кДж/моль для N, 999 кДж/моль для S). Атомам элементов, проявляющих амфотерное поведение (Be, Al, Ge, Sb, Po и др.), отвечают промежуточные значения энергии ионизации (762 кДж/моль для Ge, 833 кДж/моль для Sb), а благородным газам — наивысшие значения (2080 кДж/моль для Ne, 2372 кДж/моль для He). В пределах группы Периодической системы значения энергии ионизации атомов уменьшаются с возрастанием порядкового номера элемента, т. е. при увеличении размеров атомов.

Электроположительные и электроотрицательные элементы. В соответствии со склонностью атомов элементов образовывать положительные и отрицательные одноатомные ионы (см. 6.10), различают электроположительные и электроотрицательные элементы.

Атомы электроотрицательных элементов обладают высоким сродством к электрону. Атомы таких элементов очень прочно удерживают собственные электроны и имеют тенденцию принимать дополнительные электроны в химических реакциях.

Атомы электроположительных элементов обладают низким сродством к электрону. Атомы таких элементов слабо удерживают собственные электроны и имеют тенденцию терять эти электроны в химических реакциях.

Самыми электроположительными элементами являются типичные металлы (элементы IA группы), а самыми электроотрицательными элементами — типичные неметаллы (элементы VIIA группы).

Электроположительный характер элементов увеличивается при переходе сверху вниз в пределах главных групп и уменьшается при переходе слева направо в пределах периодов.

Электроотрицательный характер элементов уменьшается при переходе сверху вниз в пределах главных групп и увеличивается при переходе слева направо в пределах периодов.

Таким образом, самым электроположительным элементом в Периодической системе является цезий Cs, а самым электроотрицательным элементом — фтор F. Все элементы побочных групп обладают более или менее выраженным электроположительным характером.

Кислотно-основные свойства элементов. Классификация элементов может быть проведена по характеру образуемых ими соединений с кислородом —

оксидов. Многие из оксидов при взаимодействии с водой образуют кислотные или осно́вные гидроксиды (см. 7.5).

Примеры. Для углерода известны

$$C + O_2 = CO_2 \text{ — диоксид углерода}$$

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3 \text{ — угольная кислота (кислотный гидроксид)}$$

Для кальция известны

$$2Ca + O_2 = 2CaO \text{ — оксид кальция}$$

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 \text{ — гидроксид кальция (основной гидроксид)}$$

Оксидам типичных неметаллов соответствуют кислотные гидроксиды, а оксидам типичных металлов — осно́вные гидроксиды.

Элементы главных групп, расположенные на диагональной границе (Be, Al, Ge, Sb, Po) и примыкающие к ней, образуют **амфотерные оксиды и гидроксиды.** Первичным признаком амфотерности оксидов и гидроксидов является их взаимодействие с типичными кислотными и осно́вными оксидами и гидроксидами.

Примеры. Для оксида и гидроксида алюминия характерны реакции:

$$\left.\begin{aligned} Al_2O_3 + 6HNO_3 &= 2Al(NO_3)_3 + 3H_2O \\ 2Al(OH)_3 + 3N_2O_5 &= 2Al(NO_3)_3 + 3H_2O \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$$\left.\begin{aligned} Al_2O_3 + 2NaOH &= 2NaAlO_2 + H_2O \\ 2Al(OH)_3 + Na_2O &= 2NaAlO_2 + 3H_2O \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

При взаимодействии с типичным кислотным оксидом N_2O_5 и гидроксидом HNO_3 [реакции (1)] оксид и гидроксид алюминия образует соль $Al(NO_3)_3$ — нитрат алюминия, следовательно, в этих реакциях оксиду и гидроксиду алюминия может быть приписан *основный* характер. При взаимодействии с типичным основным оксидом Na_2O и гидроксидом NaOH [реакции (2)] оксид и гидроксид алюминия образуют соль $NaAlO_2$ — диоксоалюминат(III) натрия, следовательно, в этих реакциях оксиду и гидроксиду алюминия может быть приписан *кислотный* характер. Таким образом, оксид и гидроксид алюминия проявляют амфотерные свойства.

При выявлении амфотерного характера оксидов и гидроксидов важным является не факт практического осуществления реакций с типичными кислотными и основными оксидами и гидроксидами (часто такие реакции протекают незначительно или вообще невозможны), а существование двух типов солей (полученных любым другим способом), в которых рассматриваемый элемент входит в состав положительного или отрицательного иона.

Для оксидов элементов главных групп в Периодической системе

слева направо в пределах периодов уменьшается основный характер, но растет кислотный характер,

сверху вниз в пределах групп растет основный характер, но уменьшается кислотный характер.

Примеры. Элементы третьего периода образуют следующие оксиды: Na и Mg — осно́вные, Al — амфотерный, а Si, P, S и Cl — кислотные. Элементы в IVA группе имеют оксиды: C Si — кислотные, Ge, Sh — амфотерные, Pb — основный.

Оксиды элементов побочных групп всегда в той или иной мере амфотерны. Их химические свойства определяются множественностью проявляемой ими валентности и, как следствие, разнообразием степеней окисления (см. 6.13).

С повышением степени окисления основный характер оксидов переходных элементов уменьшается, но одновременно растет их кислотный характер.

Пример. Марганец (элемент VIIБ группы) проявляет в соединениях с кислородом степени окисления от II до VII:

$$Mn^{II}O \qquad Mn_2^{III}O_3 \qquad Mn^{IV}O_2 \qquad Mn_2^{VII}O_7$$

Очевидно, что у оксида MnO преобладает основный характер, у оксида Mn_2O_7 — кислотный характер, а оксиды Mn^{III} и Mn^{IV} — амофотерны.

5.6. ЗНАЧЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА И ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Открытие Д. И. Менделеевым Периодического закона и создание им Периодической системы химических элементов послужило важным импульсом в развитии химии и смежных с ней естественных наук. Руководствуясь Периодическим законом, Д. И. Менделеев предсказал существование нескольких новых элементов, с большой точностью теоретически обосновал их свойства и указал те места, которые должны занять эти элементы в естественном ряду известных элементов. Последующее открытие существующих в природе элементов скандия Sc, галлия Ga и германия Ge блестяще подтвердило предвидение Менделеева. Много позже в природе были обнаружены элементы полоний Po и рений Re и искусственно получен радиоактивный элемент технеций Tc, также предсказанные автором Периодического закона.

В естественном ряду элементов, расположенных по возрастанию порядкового номера, долгое время последним был уран U ($Z = 92$). Однако четыре места в этом ряду ($Z = 43, 61, 85, 87$) оставались незанятыми, а все поиски неизвестных элементов в природе были безуспешными. Наконец, между 1937 и 1945 гг. методами атомной физики удалось искусственно синтезировать изотопы этих элементов — технеция Tc, прометия Pm, астата At и франция Fr. Заполнение всех мест в естественном ряду было не только триумфом Периодического закона, но и доказательством того, что мир не только познаваем, но и видоизменяем.

Периодический закон и Периодическая система химических элементов имеют и большое философское значение. В них объективно отражается действие законов материалистической диалектики и, прежде всего, закона перехода количества в качество. Так, каждому порядковому номеру (количество) соответствует химический элемент с индивидуальными свойствами (качество). В Периодической системе наглядно проявляется также закон единства и борьбы противоположностей, который реализуется в существовании амфотерных оксидов и гидроксидов.

Связь между положением в Периодической системе и свойствами элементов, основанная на строении атома, не была известна первооткрывателю Периодического закона. Именно это позволяет относиться к открытию Менделеева как к гениальному научному достижению. Познание учеными XX в.

внутреннего строения вещества вскрыло объективные причины периодичности химических свойств элементов и их соединений и, таким образом, явило выдающийся пример научной познаваемости и видоизменяемости материального мира.

Взаимосвязи между Периодической системой, строением атома и свойствами элементов весьма способствуют систематике и упорядочению неорганической химии как естественной науки. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева относится к важнейшим инструментам науки и химического образования.

6. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

6.1. ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Образование химических соединений обусловлено возникновением химической связи между атомами в молекулах и кристаллах.

Химическая связь — это взаимное сцепление атомов в молекуле и кристаллической решетке в результате действия между атомами электрических сил притяжения.

Появление атомной модели Бора, впервые объяснившей строение электронной оболочки атома (см. 4.1), способствовало созданию представления о химической связи и ее электронной природе. В 1915 г. немецкий физик Коссель дал объяснение химической связи в солях, в 1916 г. американский физико-химик Льюис предложил трактовку химической связи в молекулах. Коссель и Льюис исходили из представления о том, что атомы элементов обладают тенденцией к достижению электронной конфигурации благородных газов. Атомы благородных газов, кроме элемента первого периода — гелия, имеют во внешнем электронном слое, т. е. на высшем энергетическом уровне, устойчивый октет (восемь) электронов; при таком строении способность атомов к вступлению в химические реакции минимальна, например, в противоположность атомам водорода, кислорода, хлора и другим, атомы благородных газов не образуют двухатомных молекул. Представления Косселя и Льюиса

Таблица 11. Типы химической связи и их основные отличительные признаки

Химическая связь	Связываемые атомы	Характер элементов	Процесс в электронной оболочке
Ионная	Атом металла и атом неметалла	Электроположительный и электроотрицательный	Переход валентных электронов
Ковалентная	Атомы неметаллов (реже — атомы металлов)	Электроотрицательный (реже — электроположительный)	Образование общих электронных пар, заполнение молекулярных орбиталей
Металлическая	Атомы металлов	Электроположительный	Отдача валентных электронов

получили в истории химии название октетной теории, или электронной теории валентности (подробнее понятие о валентности рассмотрено в 6.13).

Валентность элементов главных групп Периодической системы зависит от числа электронов, находящихся во внешнем слое электронной оболочки атома. Поэтому эти внешние электроны принято называть *валентными.* Все изменения, происходящие в электронных оболочках атомов при химических реакциях, касаются только валентных электронов. Для элементов побочных групп в качестве валентных могут выступать как электроны высшего энергетического уровня, так и электроны внутренних незавершенных подуровней (см. 5.3).

Развитие квантово-механических представлений о строении атома и создание орбитальной модели атома привели к выработке двух современных научных подходов для объяснения химической связи — метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей. Оба метода не взаимоисключают, а дополняют друг друга и позволяют трактовать процесс формирования химической связи и выяснить внутреннее строение веществ.

Различают три основных (модельных) типа химической связи: *ковалентную*, *ионную* и *металлическую* связи (табл. 11). Эти типы химической связи не существуют изолированно друг от друга в реальных веществах, они являются только моделями различных форм химического связывания, которые реализуются в действительности как промежуточные формы связи.

Значительно более слабые, чем ковалентная, ионная и металлическая связи, межмолекулярные силы, которые обеспечивают взаимное удерживание молекул в молекулярных кристаллических решетках, например в решетке твердого диоксида углерода, или в жидкостях, например в воде. Эти силы называются силами Ван-дер-Ваальса (см. 6.3).

6.2. ОБЩЕЕ ПОНЯТИЕ О КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Ковалентная связь образуется за счет *общих электронных пар*, возникающих в электронных оболочках связываемых атомов (отсюда другие названия — атомная связь, электронно-дублетная связь). Поскольку ковалентно связан-

Образующиеся частицы	Кристаллическая решетка	Характер вещества	Примеры
Положительные и отрицательные ионы	Ионная	Солеобразный	NaCl, CaO, NaOH, Li_3N
Молекулы	Молекулярная	Летучий или нелетучий (макромолекулярный)	Br_2, CO_2, C_6H_6, крахмал
—	Атомная	Алмазоподобный	Алмаз, Si, SiC, B_4C
Положительные ионы и электронный газ	Металлическая	Металлический	Металлы и сплавы

ные атомы не несут на себе ионных зарядов (как при ионной связи, см. 6.10), ковалентную связь еще называют *гомеополярной* или *неполярной.*

Ковалентная связь может быть образована атомами одного и того же элемента и тогда она неполярная; например, такая ковалентная связь существует в молекулах одноэлементных газов H_2, O_2, N_2, Cl_2 и др. Ковалентная связь может быть образована атомами разных элементов, сходных по химическому характеру (передаваемому их электроотрицательностью, см. 6.7), и тогда она полярная; например, такая ковалентная связь существует в молекулах H_2O, NF_3, CS_2. Неполярную ковалентную связь еще называют *чисто ковалентной.*

Ковалентные связи обычно формируются между атомами элементов, обладающих электроотрицательным характером (см. 5.5), т. е. между атомами неметаллических элементов, хотя известны ковалентные связи в молекулах, состоящих из атомов электроположительных элементов, таких как Li_2 (обычно эти молекулы очень слабые и малоустойчивые).

Для наглядного изображения ковалентной связи в химических формулах используются точки (каждая точка отвечает валентному электрону), а также черта (каждая черта отвечает общей электронной паре).

Пример. Связи в молекуле Cl_2 можно изобразить так:

$$:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}:, \qquad :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}—\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}: \quad \text{или} \quad \mathrm{Cl—Cl}$$

Такие записи электронных формул равнозначны.

Ковалентные связи обладают *пространственной направленностью.* В результате ковалентного связывания атомов образуются либо молекулы, либо атомные кристаллические решетки со строго определенным геометрическим расположением атомов. Каждому веществу (или нескольким изоморфным веществам) соответствует своя *структура.*

С позиций теории Бора формирование ковалентной связи объясняется следующим образом. Атомам свойственна тенденция преобразовывать свой внешний слой электронной оболочки в октет, т. е. в конфигурацию ближайшего благородного газа. Оба атома-партнера по связи представляют для образования ковалентной связи по одному *неспаренному* электрону, т. е. занимающему атомную орбиту, и оба электрона становятся общими для этих атомов.

Пример. Атомы хлора, каждый из которых на внешнем энергетическом уровне имеет семь электронов — три пары и один неспаренный электрон, создают (каждый для себя) октет валентных электронов путем образования одной ковалентной связи:

$$:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}\cdot + \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}: \longrightarrow :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}—\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}:$$

Новая электронная пара, возникшая из двух неспаренных электронов, становится общей для двух атомов хлора.

Несмотря на очевидную наглядность электронных формул, в рамках модельных представлений теории Бора невозможно указать, по каким орбитам движутся электроны общей пары. Они не могут уже находиться на атомных орбитах (каждая из которых относится лишь к одному атомному ядру). Поэтому теория Бора (недостаточная и для объяснения строения несвязан-

ного атома) оказалась несостоятельной и в объяснении механизма образования ковалентной связи. Эти трудности устраняет квантово-механическая, орбитальная модель атома (см. 6.4).

6.3. КОВАЛЕНТНЫЕ СВЯЗИ В МОЛЕКУЛАХ И АТОМНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТКАХ

В виде молекул существуют одноэлементные газы, например H_2, Cl_2, многие несолеобразные неорганические вещества, например HCl, H_2O, NH_3, CO_2, и почти все органические вещества, т. е. соединения углерода. В молекулах атомы элементов связаны между собой ковалентными связями. Молекулы электронейтральны; вещества, состоящие из молекул особенно с чисто ковалентными связями, не проводят электрического тока.

Наличие ковалентных связей в молекуле обусловливает ее устойчивость, что объясняется сильным электростатическим взаимодействием между положительно заряженными атомными ядрами и отрицательно заряженными связывающими электронами.

Для того, чтобы стала возможной химическая реакция между молекулами веществ, необходимо обеспечить разрыв прочных ковалентных связей (или хотя бы части этих связей) в молекулах. Именно поэтому химические реакции между молекулярными веществами протекают, как это характерно для органической химии, значительно медленнее, чем типичные для неорганической химии реакции между ионными соединениями.

В противоположность прочным ковалентным связям между атомами в молекулах, связывание между молекулами вещества очень слабое, даже если это связывание обеспечивает уже при комнатной температуре образование *молекулярной* кристаллической решетки. Например, такие твердые при обычных условиях молекулярные вещества, как иод I_2, фенол C_6H_5OH и нафталин $C_{10}H_8$, намного легче по сравнению с ионными соединениями (солями) переходят в газообразное состояние. Еще легче достигается такой переход у жидких молекулярных веществ, например у брома Br_2, воды H_2O и этанола C_2H_5OH. Известно достаточно много и газообразных молекулярных веществ: хлор Cl_2, аммиак NH_3, метан CH_4 и др.

Молекулярные вещества, как правило, имеют низкие температуры плавления и кипения, поэтому их часто называют летучими веществами. Летучесть обычно уменьшается при увеличении размеров молекул. Ковалентные вещества, молекулы которых имеют очень большие размеры (*макромолекулы*), практически нелетучи. К таким веществам относятся, например, крахмал, целлюлоза, пластмассы, искусственные волокна. Твердые макромолекулярные (полимерные) вещества разлагаются при нагревании еще до того, как для них достигается газообразное, а нередко и жидкое состояние.

Межмолекулярное взаимодействие осуществляется благодаря действию между молекулами, независимо от того, являются они полярными или нет, *сил Ван-дер-Ваальса.* Эти силы названы так потому, что впервые межмолекулярное взаимодействие стал учитывать голландский физик Ван-дер-Ваальс (1873 г.) при объяснении свойств реальных газов и жидкостей. Межмолекулярное взаимодействие нейтральных частиц вещества (молекул, атомов) имеет электрическую природу и заключается в электростатическом притяжении между

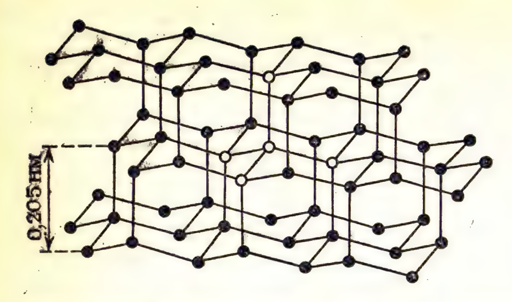


Рис. 23. Атомная кристаллическая решетка алмаза

полярными или неполярными частицами. Притяжение между полярными частицами достигается разделением электрических эффективных зарядов внутри этих частиц (см. 6.7), т. е. наличием у этих частиц *постоянных электрических диполей.* В неполярных частицах диполи индуцируются (так называемые *наведенные временные диполи*), что также обусловливает притяжение таких частиц. Постоянные и наведенные диполи возникают вследствие движения электронов внутри электронной оболочки атомов и молекул, поэтому все нейтральные частицы в реальных газах, жидкостях и твердых веществах оказывают взаимное влияние друг на друга и не являются независимыми.

Ковалентные связи существуют и в атомных кристаллических решетках. Атомные решетки образуются у относительно немногих веществ в твердом состоянии. Типичным примером атомной решетки служит алмаз — одна из форм существования в свободном виде элемента углерода (рис. 23). В атомной решетке алмаза каждый атом углерода связан четырьмя ковалентными связями (см. белые кружки на рисунке), т. е. он образует четыре общих электронных пары с четырьмя соседними атомами углерода. Поэтому алмаз и все другие вещества, имеющие атомную кристаллическую решетку, например SiC и B_4C, отличаются большой твердостью и очень высокими температурами плавления и кипения. Такие вещества часто объединяют групповым названием *алмазоподобные вещества.*

6.4. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Ковалентные σ-связи между *s*-орбиталями ($\sigma_{s\text{-}s}$-связи)

Квантово-механические представления о строении электронных оболочек атомов (см. 4.6) позволяют качественно объяснить и количественно рассчитать в соответствии с современным уровнем развития квантовой химии образование ковалентной связи.

Если друг к другу приближаются два атома, каждый из которых имеет занятую одним электроном орбиталь, то между атомами возникает ковалентная связь. Простейший пример образования ковалентной связи представляет собой объединение двух атомов водорода в молекулу H_2 (рис. 24).

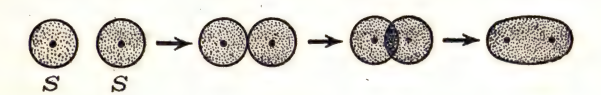


Рис. 24. Образование ковалентной связи при перекрывании атомных орбиталей водорода

По методу валентных связей при сближении двух атомов водорода происходит *перекрывание* их *s*-орбиталей, каждая из которых содержит один электрон. Этот процесс сопровождается выделением энергии при образовании общей электронной пары. Поскольку между положительно заряженными ядрами атомов водорода действуют силы электростатического отталкивания, то, начиная с некоторого расстояния между атомами, эти силы начинают препятствовать дальнейшему самопроизвольному сближению атомов. Чтобы вновь разделить образовавшуюся молекулу H_2 на атомы водорода, необходимо затратить энергию (436 кДж/моль); она называется *энергией связи* и численно равна энергии, выделившейся при образовании молекулы H_2 (—436 кДж/моль). Таким образом, образованию ковалентной связи отвечает состояние молекулы H_2 с энергетическим минимумом (выигрышем энергии) в 436 кДж/моль. Обобщая этот результат на процесс образования ковалентных связей между атомами других элементов, можно утверждать, что

при объединении атомов в молекулы реализуется состояние с энергетическим минимумом.

Таким образом, прочность ковалентной связи обусловлена тем, что для ее разрыва всегда необходима затрата некоторой энергии.

По методу молекулярных орбиталей, исходящему из орбитальной модели атома, процесс образования ковалентной связи в молекуле H_2 объясняется следующим образом. Однократно заселенные электроном орбитали двух атомов водорода при их достаточном сближении и перекрывании комбинируются в две *молекулярные орбитали,* внутри которых располагаются оба атомных ядра. Одна из этих молекулярных орбиталей (как более выгодная по энергии) оказывается полностью занятой двумя электронами (общей электронной парой), что и показано на рис. 24 (справа).

Любую молекулярную орбиталь (МО) можно трактовать, подобно любой атомной орбитали, как объем пространства в молекуле, где пребывание электронов можно обнаружить с вероятностью 90 % и где может сосредотачиваться 90 % электронной плотности одного или двух электронов в зависимости от занятости данной МО. На рис. 25, представляющим энергетическую диаграмму образования связи в молекуле водорода по методу молекулярных орбиталей, такой МО, занятой двумя электронами является, например, нижняя по энергии орбиталь (молекулярные орбитали в отличие от атомных орбиталей представляют круговыми квантовыми ячейками). Здесь рассматриваются только *двухцентровые* молекулярные орбитали, охватывающие два атомных ядра; от них легко перейти к общему представлению о *многоцентровых* молекулярных орбиталях, существующих в многоатомных частицах, например в молекуле бензола (см. ниже рис. 43).

Ковалентная связь, при формировании которой обе взаимодействующие атомные орбитали перекрываются и комбинируются вдоль оси таким образом, что образуются вращательно-симметричные молекулярные орбитали (рис. 24,

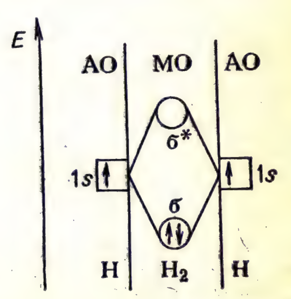


Рис. 25. Энергетическая диаграмма образования $\sigma_{s\text{-}s}$-связи в молекуле H_2

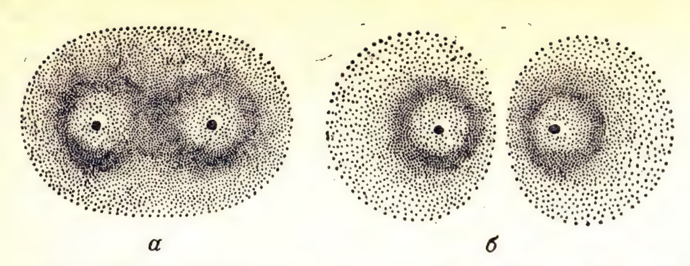


Рис. 26. Распределение электронной плотности в связывающей (*а*) и разрыхляющей (*б*) молекулярной орбитали

справа), называется *σ-связью.* Если в образовании σ-связи участвуют со стороны обоих атомов *s*-АО, то для уточнения информации говорят о возникновении *σ_{s-s}-связи.*

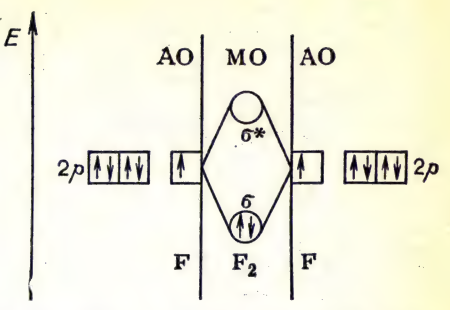
Две молекулярные орбитали, которые всегда образуются при комбинировании двух атомных орбиталей, различаются по энергии. Молекулярная орбиталь, которая оказывается более выгодной для электронов по энергии и благодаря которой атомы связываются в молекулу, называется *связывающей,* ее обозначают как σ-МО (см. рис. 25). Другая молекулярная орбиталь, менее выгодная по энергии, чем исходные атомные орбитали, называется *разрыхляющей* (антисвязывающей); ее обозначают как σ*-МО.

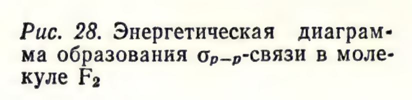
Названия «связывающая» и «разрыхляющая» МО исходят из распределения электронной плотности в этих объемах молекулярного пространства. Связывающей МО отвечает повышенная электронная плотность в *области связывания* (между атомными ядрами), а разрыхляющей МО — повышенная электронная плотность в *области разрыхления* (по обе стороны за атомными ядрами). Распределение электронной плотности в молекулярных орбиталях наглядно показано на рис. 26. Таким образом, электроны на связывающих МО укрепляют химическую связь, а электроны на разрыхляющих МО ослабляют (разрыхляют) химическую связь. Вероятность пребывания электронов в связывающей МО высокая, а в разрыхляющей МО — низкая, поэтому электроны при образовании молекулы вначале занимают связывающие МО, а уж затем — разрыхляющие МО; например, на рис. 25 оба электрона двух атомов водорода оказываются при образовании σ-связи на единственной σ-МО.

С помощью метода молекулярных орбиталей легко объяснить, почему атомы гелия в отличие от атомов водорода или кислорода не объединяются в ковалентные молекулы He_2. Два атома гелия имеют четыре 1*s*-электрона; при гипотетическом образовании молекулы He_2 первые два электрона займут σ-МО (как на рис. 25), а вторые два электрона — σ*-МО (которая остается вакантной в молекуле H_2, рис. 25). Квантово-механические расчеты показывают, что при равном числе связывающих и разрыхляющих электронов действие последних сильнее, и молекула, такая как He_2, не образуется. Обра-



Рис. 27. Образование ковалентной δ_{p-p}-связи при перекрывании атомных *p*-орбиталей




Рис. 28. Энергетическая диаграмма образования σ_{p-p}-связи в молекуле F_2

зование таких молекул энергетически невыгодно, а стабилизирующее молекулу действие электронов на связывающих МО компенсируется (а часто превышается) дестабилизирующим действием разрыхляющих электронов. Именно поэтому существуют такие частицы, как H^+, H_2, H_2^- и He_2^+, но не образуются молекулярные частицы H_2^{2-} и He_2.

Ковалентные σ-связи между *p*-орбиталями (σ_{p-p}-связи)

Атомные *p*-орбитали, подобно *s*-АО, при сближении соответствующих атомов могут перекрываться вдоль своей оси и комбинироваться в молекулярные орбитали (рис. 27). Знаки плюс и минус внутри граничной поверхности *p*-орбиталей (см. рис. 27) не относятся к электрическим зарядам (электроны всегда заряжены отрицательно), а обозначают * перекрывающиеся половины каждой *p*-АО. Комбинирование двух *p*-АО приводит к образованию двух вращательно-симметричных молекулярных орбиталей: одной связывающей σ-МО и одной разрыхляющей σ*-МО. Образующаяся связь является *σ_{p-p}-связью.*

На рис. 28 показано образование σ_{p-p}-связи из двух *p*-АО фтора. В образовании σ-связи участвуют по одной орбитали с *p*-подуровня каждого атома фтора; остальные *p*-АО (указанные отдельно) формируют π-МО (см. 6.4). Электроны заполняют связывающую σ-МО, которая по энергии ниже, чем исходные *p*-АО. Оба атома фтора связываются в молекулу F_2:

$$:\ddot{\underset{..}{F}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{F}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{..}{F}}-\ddot{\underset{..}{F}}:$$

Ковалентные σ-связи между *s*- и *p*-орбиталями (σ_{s-p}-связи)

Атомные *s*- и *p*-орбитали также могут перекрываться и комбинироваться в молекулярные орбитали (рис. 29). Перекрывающаяся половина *p*-АО по знаку

---

* Точнее говоря, эти знаки относятся к симметрии волновой функции, математически описывающей любую атомную орбиталь в волновой механике Шрёдингера.

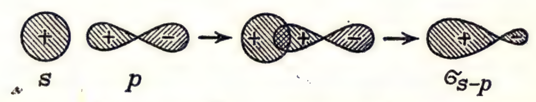


Рис. 29. Образование ковалентной σ_{s-p}-связи при перекрывании атомных *s* и *p*-орбиталей

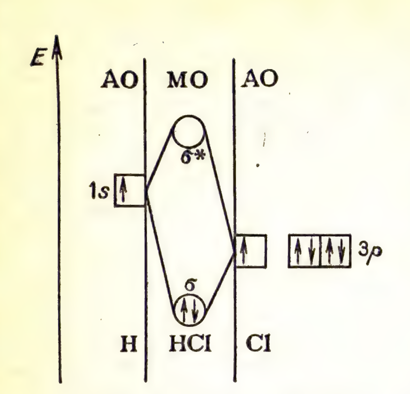


Рис. 30. Энергетическая диаграмма образования $\sigma_{s\text{-}p}$-связи в молекуле HCl

совпадает со сферически симметричной s-АО. В результате комбинирования s- и p-АО формируются две вращательно-симметричные молекулярные орбитали: одна связывающая σ-МО и одна разрыхляющая σ*-МО. Образующаяся ковалентная связь называется $\sigma_{s\text{-}p}$-*связью*.

На рис. 30 представлена энергетическая диаграмма образования $\sigma_{s\text{-}p}$-связи между атомом водорода H (электронная конфигурация $1s^1$) и атомом хлора Cl (электронная конфигурация валентного слоя $3s^2 3p^5$). В образовании связи принимают участие 1s-АО водорода и одна p-АО хлора, содержащая неспаренный электрон, (не участвующие в связи остальные p-АО хлора, содержащие электронные пары, на рис. 30 указаны отдельно; s-АО хлора также не участвует в формировании связи и на рис. 30 не показана). Хлор — более электроотрицательный элемент, чем водород, поэтому p-подуровень атома хлора располагают на энергетической диаграмме ниже, чем s-подуровень атома водорода. Два электрона заполняют связывающую σ-МО, которая по энергии ниже исходных 1s- и 3p-АО. Оба атома объединяются в молекулу хлороводорода:

$$\mathrm{H}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}: \longrightarrow \mathrm{H}\text{—}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}:$$

В соответствии с атомной моделью Бора при образовании ковалентной связи H—Cl создается октет валентных электронов вокруг атома хлора, но лишь дублет электронов вокруг атома водорода (на первом энергетическом уровне может быть максимально два электрона, см. 4.5).

Ковалентные π-связи между p-орбиталями ($\pi_{p\text{-}p}$-связи)

Образование химической связи возможно и между двумя атомами, содержащими валентные p-подуровни. При сближении атомов вдоль оси x (оси p_x-орбиталей, см. 4.6) в первую очередь происходит перекрывание между двумя p_x-АО, которые и образуют $\sigma_{p\text{-}p}$-связь. Однако это не исключает последующего взаимодействия p_y- и p_z-АО обоих атомов. Комбинирование двух p_z-АО или двух p_y-АО (хотя и не настолько энергетически выгодное, как при образовании σ-связи) приводит к формированию молекулярных орбиталей иного (чем σ-МО) вида. Эти орбитали не являются вращательно-симметричными (какими были σ-МО), но лежат симметрично относительно плоскости, включающей оси x обоих атомов (рис. 31). Такие молекулярные орбитали называются связывающими π-МО, а образующиеся связи — соответственно $\pi_{p\text{-}p}$-*связями*.

Молекулярные орбитали π-типа комбинируются из p-орбиталей одинаковой пространственной ориентации (либо из двух p_z-АО, либо из двух p_y-АО).

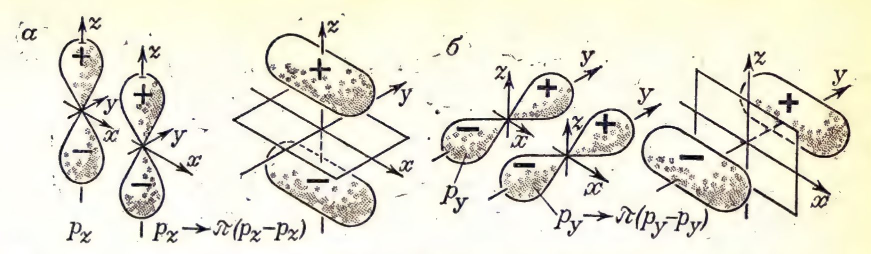


Рис. 31. Образование $\pi_{p\text{-}p}$-связей из двух p_z-орбиталей (*а*) и из двух p_y-орбиталей (*б*)

Комбинирование различных по ориентации орбиталей, например p_y- и p_z-АО, как показано на рис. 32, пространственно невозможно из-за различия знаков (см. 6.4).

В предельном случае, т. е. при перекрывании p-орбиталей всех трех ориентаций, образуются одна σ-связь, например $\sigma(p_x\text{-}p_x)$-связь, и две π-связи, например $\pi(p_y\text{-}p_y)$-связь и $\pi(p_z\text{-}p_z)$-связь.

Химическая σ-связь — это результат прямого перекрывания p-орбиталей, а π-связи — результат бокового перекрывания p-орбиталей (рис. 33). Поскольку σ-связь может образовываться и без сопутствующего формирования π-связи, а π-связь, наоборот, образуется, когда первая пара p-АО уже вступила в прямое перекрывание и образовала σ-связь, то различают σ-составляющую и π-составляющую (или π-составляющие, если их две) единой ковалентной связи (см. также 6.5).

Комбинирование шести p-АО двух связывающихся атомов дает шесть молекулярных орбиталей: одну связывающую σ-МО и одну разрыхляющую σ*-МО, две связывающие π-МО и две разрыхляющие π*-МО.

Граничные поверхности π*-МО отличаются от таковых для π-МО (показаны на рис. 31), но это не существенно при трактовке связи по методу молекулярных орбиталей. Более важно, что энергия связывающих π-МО всегда ниже, чем энергия разрыхляющих π*-МО.

При наличии как минимум шести электронов на двух p-подуровнях связывающихся атомов все три связывающие МО (одна σ-МО и две π-МО) окажутся занятыми электронами. Например, это реализуется в молекуле O_2

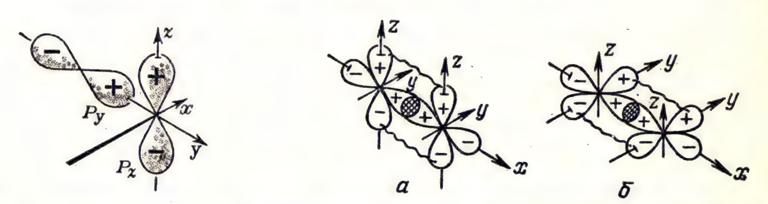


Рис. 32. Схема, иллюстрирующая отсутствие перекрывания и невозможность образования связи между различными по ориентации p_y и p_z-орбиталями

Рис. 33. Перекрывание орбиталей с образованием σ, π-связей:
а — прямое перекрывание p_x-орбиталей и боковое перекрывание p_z-орбиталей; *б* — прямое перекрывание p_x-орбиталей и боковое перекрывание p_y-орбиталей. Прямое перекрывание показано штриховкой, боковое — волнистой линией

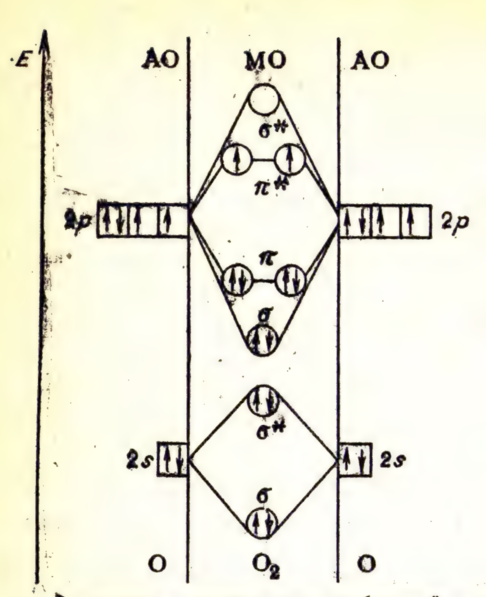


Рис. 34. Полная энергетическая диаграмма образования связи в молекуле O_2

(рис. 34), так как 2*p*-подуровень атома O (электронная конфигурация $2s^22p^4$) содержит четыре электрона.

Из рис. 34 следует, что $\sigma_{s\text{-}s}$-связь в молекуле O_2 отсутствует, поскольку $\sigma_{s\text{-}s}$-МО и σ^*_{s-s}-МО полностью заполнены четырьмя 2*s*-электронами, как и в гипотетической молекуле He_2 (см. 6.4). Поэтому далее *s*-подуровни атомов, заполненные двумя электронами, на энергетических диаграммах не учитываются.

Заселение молекулярных орбиталей *p*-электронами начинается после полного заполнения $\sigma_{s\text{-}s}$- и $\sigma^*_{s\text{-}s}$-МО. Как низшая по энергии, сначала заполняется одна $\sigma_{p\text{-}p}$-МО, затем две $\pi_{p\text{-}p}$-МО, причем каждая из них заполняется вначале одним электроном (по правилу Хунда, см. 4.7), а затем и вторым электроном с противоположным спином. Из восьми 2*s*-электронов двух атомов O размещенными оказываются только шесть. По принципу минимума энергии оставшиеся два *p*-электрона занимают разрыхляющие $\pi^*_{p\text{-}p}$-МО, которые ниже по энергии, чем $\sigma^*_{p\text{-}p}$-МО.

В молекуле N_2 за счет трех электронов *p*-подуровня каждого атома N ($2s^22^3$) образуется тройная σ, π, π-связь:

$$:\ddot{\underset{\cdot}{N}}\cdot + \cdot\dot{\underset{\cdot}{N}}: \longrightarrow :N{\equiv}N:$$

При этом *p*-орбитали перекрываются, как показано на рис. 33. Образование связи в молекуле N_2 по методу молекулярных орбиталей иллюстрирует рис. 35 (показаны только молекулярные орбитали, образовавшиеся при комбинации *p*-подуровней обоих атомов N). Следует обратить внимание на то, что в молекуле N_2, в отличие от молекулы O_2 (см. рис. 34), связывающие π-МО расположены по энергии ниже, чем связывающая σ-МО.

Отсутствие разрыхляющих электронов в молекуле N_2 объясняет большое значение энергии связи азот — азот (см. рис. 35) и весьма высокую химическую инертность молекулярного азота. В противоположность этому молекулы O_2 и F_2 имеют соответственно два и четыре электрона на разрыхляющих π*-МО, что обусловливает значительно меньшую прочность связей кислород — кислород и фтор — фтор и высокую реакционную способность молекулярных кислорода и фтора.

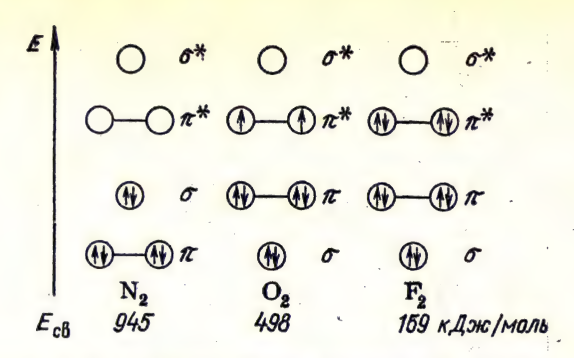


Рис. 35. **Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали, заполняемые *р*-электронами, в молекулах N_2, O_2 и F_2 и энергия связи азот — азот, кислород — кислород и фтор — фтор**

Обращает на себя внимание наличие двух неспаренных электронов на π^*-МО в молекуле O_2 (см. рис. 34 и 35). Эти электроны с параллельными спинами являются причиной *парамагнетизма* кислорода; молекулы O_2 втягиваются в магнитное поле в отличие от *диамагнитных* молекул (без неспаренных электронов) N_2 и F_2. По этой же причине оказывается невозможным составить удовлетворительную электронную формулу молекулы O_2 (при выполнении правила октета молекула оказывается диамагнитной, что противоречит эксперименту).

Из энергетической диаграммы образования связи в гипотетической молекуле Ne_2 (свободную σ^*-МО в молекуле F_2 на рис. 35 необходимо дополнить двумя электронами), следует, что такая молекула неустойчива и не может не образовываться. Действительно, в соответствии с энергетической диаграммой молекулы Ne_2 число разрыхляющих электронов равно числу связывающих электронов, т. е. связь неон — неон неосуществима, как и связь гелий — гелий (см. 6.4).

Обобщая рассмотренные механизмы формирования ковалентных связей, можно утверждать:

ковалентная связь между двумя атомами образуется тогда, когда действие хотя бы одной связывающей молекулярной орбитали не компенсируется действием разрыхляющей молекулярной орбитали.

Действительно, в молекулах N_2 и F_2 проявляется связывающее действие соответственно трех и одной молекулярной орбитали, тогда как в гипотетической молекуле Ne_2 число связывающих МО, заполненных электронами, равно числу заселенных разрыхляющих МО.

Гибридизация атомных орбиталей

Атомные орбитали одного энергетического уровня, например *s*- и *p*-АО, с различной симметрией в свободном атоме при образовании химической связи с другими атомами могут приобретать одинаковую форму. Этот процесс называется *гибридизацией атомных орбиталей.* Идею о гибридизации орбиталей в атоме выдвинул американский физикохимик Полинг (1931 г.).

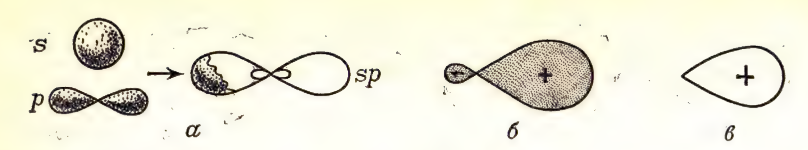


Рис. 36. Гибридизация одной *s*- и одной *p*-АО:
а — образование двух гибридных *sp*-орбиталей; *б* — геометрическая форма одной гибридной АО; *в* — условное изображение гибридной орбитали — связывающий «лепесток»

Пусть в некотором атоме (*центральном атоме*) одна *s*- и одна *p*-АО одного энергетического уровня участвуют в образовании двух ковалентных связей с атомами-партнерами. При этом орбитали центрального атома меняют свою симметрию так, что обе становятся одинаковыми по форме (рис. 36). Такие орбитали называют *гибридными* (рис. 36, *б*); их часто условно изображают в виде связывающих «лепестков» (рис. 36, *в*). Две гибридные орбитали располагаются в пространстве так, как показано на рис. 36, *а*.

По числу участвующих в гибридизации атомных орбиталей различают следующие, наиболее распространенные типы гибридизации:

sp-гибридизация одной s- и одной p-АО (рис. 36, *а*)
sp^2-гибридизация одной s- и двух p-АО (рис. 37, а)
sp^3-гибридизация одной s- и трех p-АО (рис. 37, б)

Число орбиталей в результате их гибридизации не изменяется. На одном энергетическом уровне центрального атома могут быть:

две sp-гибридных и две p-АО
три sp^2-гибридных и одна p-АО
четыре sp^3-гибридных АО

Взаимная направленность гибридных орбиталей, которые всегда формируют σ-составляющие ковалентной связи (иначе, σ-связи), различна в зависимости от их числа.

Стереометрическое расположение осей валентных гибридных орбиталей центрального атома после образования связей с атомами-партнерами характеризуется углом между связями, или *валентным углом.*

Две sp^2-гибридные орбитали некоторого центрального атома лежат на одной оси и имеют противоположное направление от ядра атома; угол между осями sp-гибридных орбиталей равен 180° (рис. 36, *а*).

Три sp-гибридные орбитали имеют оси, лежащие в одной плоскости, и направлены в вершины равностороннего (правильного) треугольника; углы между осями sp^2-гибридных орбиталей составляют 120° (рис. 37, *а*).

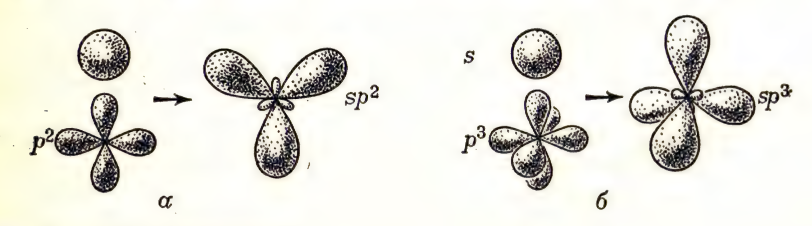


Рис. 37. Типы гибридизации:
а — sp^2; *б* — sp^3

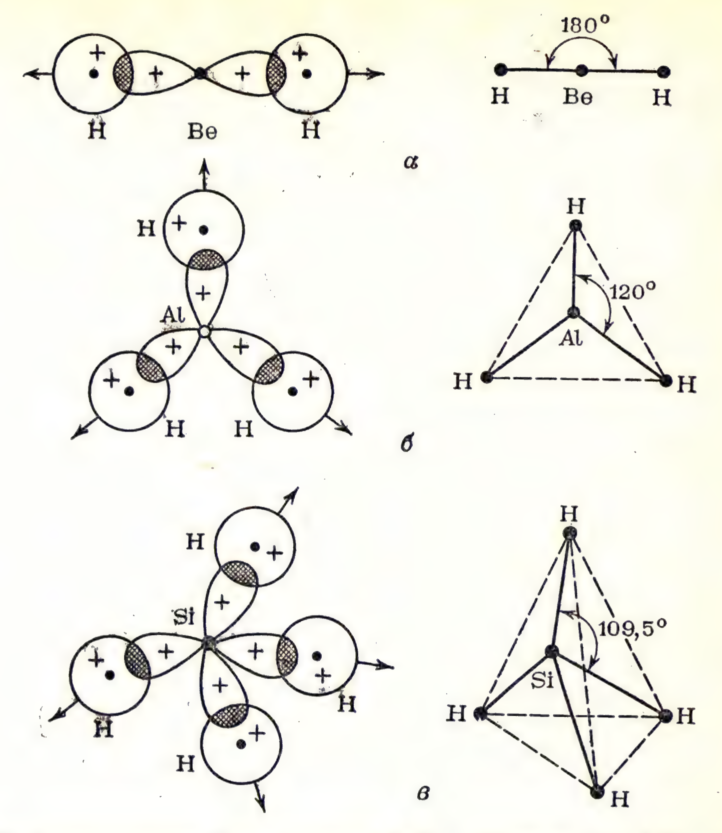


Рис. 38. Геометрическая форма молекул BeH_2 — линейная (*а*), AlH_3 — тригональная (*б*) и SiH_4 — тетраэдрическая (*в*)

Четыре sp^3-гибридные орбитали имеют оси, лежащие в пространстве под углами 109,5°; они направлены в вершины правильного (идеального) тетраэдра (рис. 37, *б*).

Примеры. 1. Перекрывание sp-гибридных орбиталей атома бериллия с 1s-АО двух атомов водорода приведет к образованию *линейной* (*дигональной*) молекулы гидрида бериллия BeH_2; валентный угол H—Be—H в молекуле BeH_2 равен 180° (рис. 38, *а*).

2. Перекрывание sp^2-гибридных орбиталей атома алюминия с 1s-АО трех атомов водорода приводит к образованию *треугольной* (*тригональной*) молекулы гидрида алюминия AlH_3 (рис. 38, *б*), в которой валентный угол H—Al—H равен 120°.

3. При перекрывании sp^3-гибридных орбиталей атома кремния с 1s-АО четырех атомов водорода образуется *тетраэдрическая* молекула силана SiH_4 (рис. 38, *в*), в которой угол H—Si—H равен 109,5°.

Другие примеры соединений с указанными типами гибридизации орбиталей центрального атома см. в табл. 12 и в разд. 6.5.

Таблица 12. Типы гибридизации и геометрия молекул

Тип гибридизации	Геометрия молекул	Валентные углы	Примеры
sp	Линейная (дигональная)	180°	BeH_2, CO_2, C_2H_2, BO_2^-
sp^2	Тригональная (треугольная)	120°	AlH_3, AlF_3, SO_3, CO_3^{2-}, NO_3^-
sp^3	Тетраэдрическая	109,5°	SiH_4, CCl_4, NH_4^+, SO_4^{2-}
sp^3d	Тригонально-бипирамидальная	90° и 120°	PF_5, AsF_5, PCl_5, $SbCl_5$
sp^3d^2	Октаэдрическая	90°	SF_6, AsF_6^-, IO_6^{5-}, $SnCl_6^{2-}$

Кроме sp-, sp^2- и sp^3-гибридизации для центральных атомов s- и p-элементов встречаются другие типы, в которых участвуют d-орбитали того же энергетического уровня.

Пять орбиталей одного энергетического уровня центрального атома (для элементов третьего и последующих периодов), т. е. одна s-АО, три p-АО и одна d-АО, участвуют в sp^3d-гибридизации. Оси таких гибридных орбиталей лежат в пространстве под углами 90° и 120°, поскольку они направлены в вершины тригональной бипирамиды.

Шесть орбиталей одного энергетического уровня центрального атома (для элементов третьего и последующих периодов), т. е. одна s-АО, три p-АО и две d-АО, участвуют в sp^3d^2-гибридизации. Оси гибридных орбиталей лежат в пространстве под углами 90° и направлены в вершины правильного (идеального) октаэдра.

Примеры. 1. При перекрывании sp^3d-гибридных АО атома фосфора с $2p$-АО пяти атомов фтора (каждая из этих $2p$-АО содержит по одному неспаренному электрону) образуется *тригонально-бипирамидальная* молекула пентафторида фосфора PF_5 (рис. 39, *а*). Атом фосфора и три атома фтора находятся в экваториальной плоскости (показанной пунктиром на рис. 39, *а*),

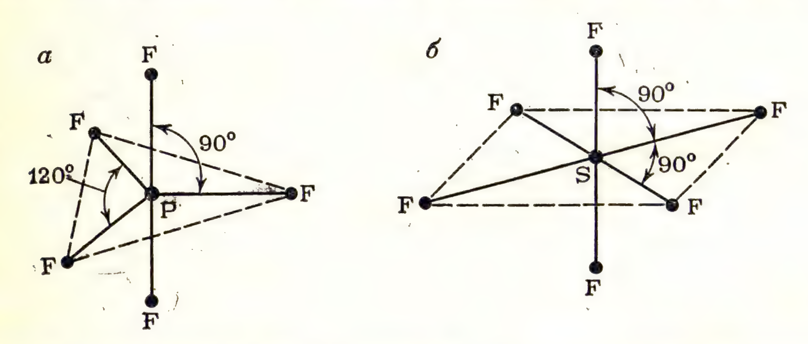


Рис. 39. Геометрическая форма молекул PF_5 — тригонально-бипирамидальная (*а*) и SF_6 — октаэдрическая (*б*) Боковые грани для тригональной пирамиды и октаэдра не показаны

а два атома фтора — над и под этой плоскостью (в аксиальных позициях). Валентные углы F—P—F поэтому разные — соответственно 120° и 90°.

2. Перекрывание sp^3d^2-гибридных АО у атома серы с $2p$-АО шести атомов фтора приводит к образованию *октаэдрической* молекулы гексафторида серы SF_6 (рис. 39, *б*). Атом S и четыре атома F находятся в экваториальной плоскости, а два атома F — в аксиальных позициях. Валентные углы F—S—F равны 90°.

Другие примеры соединений с sp^3d- и sp^3d^2-гибридизацией орбиталей центрального атома приведены в табл. 12.

Тетраэдрическая и октаэдрическая формы являются также основными и в геометрии комплексов (см. 6.12).

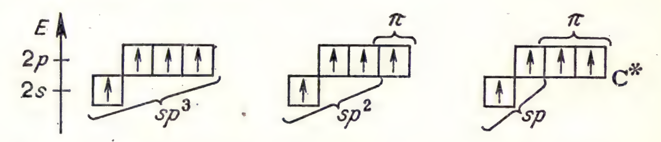
6.5. КОВАЛЕНТНЫЕ СВЯЗИ С УЧАСТИЕМ АТОМА УГЛЕРОДА

Существование большого числа органических соединений в значительной степени обусловлено двумя особыми свойствами атома углерода. Каждый атом углерода может образовывать *четыре* ковалентных связи и принимать участие в формировании четырех общих электронных пар. Кроме того, атом углерода имеет склонность (более всех других элементов) образовывать гомоядерные связи, давая так называемые углеродные цепи (замкнутые, незамкнутые, разветвленные).

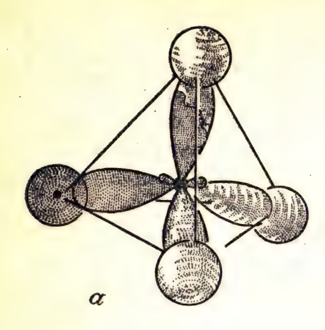
В основном состоянии атом углерода $C(2s^22p^2)$ имеет два неспаренных электрона, за счет которых может образовывать только две общие электронные пары. Чтобы иметь возможность принять участие в образовании четырех общих электронных пар, атом углерода должен располагать четырьмя неспаренными электронами. Это достигается переходом атома углерода в возбужденное состояние (C*) при промотировании (переносе) одного $2s$-электрона на $2p$-подуровень.

E | 2s [↑↓] 2p [↑][↑][ ] C   E | 2s [↑] 2p [↑][↑][↑] C*

В возбужденное состояние атом углерода переходит при подводе энергии, называемой *энергией возбуждения* (эта затрата окупается затем энергией образования связей). После возбуждения $2s$- и $2p$-АО углерода гибридизуются тремя различными способами: sp^3-гибридизация (тетраэдрическое расположение осей четырех гибридных АО); sp^2-гибридизация (тригональное расположение осей трех гибридных АО); sp-гибридизация (линейное расположение осей двух гибридных АО).



При sp^2- и sp-гибридизации только три или две АО углерода участвуют в образовании σ-связей. Оставшиеся АО углерода (и электроны в них) имеют



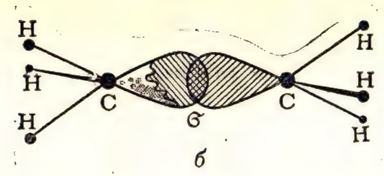


Рис. 40. Образование четырех σ-связей sp^3-гибридными орбиталями атома углерода в молекулах метана (*а*) и этана (*б*)

возможность формировать π-составляющие многократных связей * углерод—углерод (см. ниже).

Правильность этой модели образования четырех ковалентных связей (четырех σ-связей при sp^3-гибридизации, трех σ- и одной π-связи при sp^2-гибридизации, двух σ- и двух π-связей при sp-гибридизации) подтверждается не только составом и геометрической формой молекул соединений углерода, но и четырехвалентным состоянием атома углерода в образуемых им простых веществах (алмаз — см. 6.3, графит — см. 14.2).

Примеры образования химических связей в соединениях углерода с тремя типами гибридизации орбиталей его атомов.

1. В молекуле **метана** CH_4 атом углерода (sp^3-гибридизация) находится в тетраэдрическом окружении четырех атомов водорода (рис. 40, *а*); в ней формируются четыре σ-связи углерод — водород.

Метан — это простейшее из органических соединений углерода, он не содержит связей углерод—углерод.

2. В молекуле **этана** C_2H_6 атом углерода (sp^3-гибридизация) так же, как и в молекуле метана CH_4, находится в тетраэдрическом окружении, но образует два химически разных вида связей — три σ-связи C—H и одну σ-связь C—C (рис. 40, *б*). Три sp^3-гибридных АО углерода перекрываются (или создают соответствующие связывающие МО) с тремя 1*s*-АО водорода, а четвертая sp^3-гибридная АО углерода образует чисто ковалентную *одинарную связь* C—C с другим атомом углерода в том же состоянии.

Этан представляет собой второй (после метана) член гомологического ряда алканов — насыщенных ациклических углеводородов (см. 29.1).

Одинарная связь углерод—углерод изображается так:

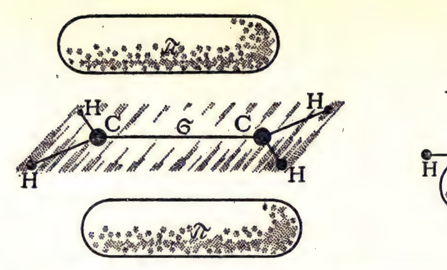
```
 \   /          \  |       |  /
—C—C—;         —C—C—···—C—C—
 /   \          /  |       |  \
```

Цепь из одинарно-связанных атомов углерода может состоять из различного числа атомов.

3. В молекуле **этилена** C_2H_4 атом углерода (sp^2-гибридизация) находится в тригональном (треугольном) окружении, и образует две σ-связи C—H

---

* *Кратность химической связи* (в методе валентных связей) — число общих электронных пар, образующих химическую связь между двумя атомами. — *Прим. ред.*



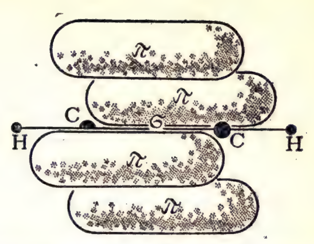


Рис. 41. Образование двойной связи углерод — углерод в молекуле этилена

Рис. 42. Образование тройной связи углерод — углерод в молекуле ацетилена

и одну σ, π-связь C═C (рис. 41). Две sp^2-гибридные АО углерода перекрываются с двумя 1*s*-АО водорода, формируются две σ-связи C—H. Третья sp^2-гибридная орбиталь одного атома углерода и такая же орбиталь другого атома углерода образуют σ-составляющую, а негибридные *p*-орбитали тех же атомов — π-составляющую *двойной связи* C═C.

Этилен — начальный член гомологического ряда алкенов — цепеобразных углеводородов, содержащих одну двойную связь C═C (см. 29.2).

Двойные связи изображаются так:

$$\diagdown\!\!\!\!\diagup C{=}C \diagup\!\!\!\!\diagdown$$

Разделение двойной связи на σ- и π-составляющие условно, хотя вклад σ-составляющей в общую энергию двойной связи (см. ниже) считается более высоким, чем вклад π-составляющей. Распространенное в литературе прошлых лет представление о двойной связи как сумме двух одинарных связей на практике не подтверждается.

4. В молекуле **ацетилена** C_2H_2 атом углерода (*sp*-гибридизация) находится в линейном (дигональном) окружении и образует одну σ-связь C—H и одну σ,π,π-связь C≡C (рис. 42). Одна *sp*-гибридная атомная орбиталь углерода перекрывается с 1*s*-АО водорода и формируется σ-связь C—H. Вторая *sp*-гибридная орбиталь одного атома углерода и такая же орбиталь второго атома углерода образует σ-составляющую, а негибридные *p*-орбитали тех же атомов — две π-составляющие *тройной связи* C≡C.

Ацетилен — начальный член гомологического ряда алкинов — цепеобразных углеводородов, содержащих одну тройную связь C≡C.

Тройную связь изображают так:

$$—C{\equiv}C—$$

Как и для двойной связи, разделение тройной связи на σ- и π-составляющие условно; существовавшее в старой литературе рассмотрение тройной связи как суммы трех одинарных связей неправомерно.

Энергия одинарной, двойной и тройной связей углерод—углерод в органических соединениях имеет значения 346, 602 и 835 кДж/моль соответственно.

Очевидно, что двойная связь не есть энергетически сумма двух связей С—С ($602 < 2\cdot346 = 692$), а тройная связь не есть сумма трех связей С—С ($835 < 3\cdot346 = 1038$). Прямое перекрывание орбиталей и образование σ-связи энергетически более выгодно, чем боковое перекрывание орбиталей и формирование π-связи. Это также подтверждает, что σ-составляющая двойных и тройных связей образуется в первую очередь и поэтому определяет геометрическую форму молекул, а формирование π-составляющей, если оно возможно, лишь упрочняет химическую связь и на геометрическую форму молекул не влияет.

Для органических соединений, которые обладают только одинарными σ-связями углерод—углерод, например метана и этана, характерны *реакции замещения* (см. 28.3). К реакциям присоединения без разрыва связи С—С (в этане и других гомологах метана) такие вещества не способны.

Для органических соединений, которые содержат двойные (σ, π-) и тройные (σ,π,π-) связи углерод—углерод, например этилена и ацетилена, характерны *реакции присоединения* по месту разрыва π-составляющих кратных связей (σ-составляющая, как более устойчивая, при этом сохраняется, см. 28.3). Реакции замещения для этих веществ также возможны.

В органических соединениях углерод может находится также в особом состоянии, называемом ароматическим состоянием. Это совершенно особый вид связывания атомов углерода в плоские циклы (замкнутые цепи), в которых все атомы цикла участвуют в образовании единой π-электронной системы.

Простейшее ароматическое соединение — **бензол** C_6H_6

```
        H
        |
        C
H—C⁄  ⧹C—H
  ‖      |          или   ⬡   или   ⌬
H—C⧹  ⁄C—H
        C
        |
        H
```

содержит шесть атомов углерода, связанных друг с другом в цикл (бензольное кольцо). Каждый атом углерода находится в sp^2-гибридизации, поскольку имеет три связанных с ним партнера — атом Н и два других атома С; образуются три σ-связи — одна С—Н и две С—С (рис. 43, *а*). У каждого атома углерода в sp^2-гибридизации имеется еще одна, негибридная $2p$-орбиталь с неспаренным электроном, которая может образовать π-связь. Ось такой p-орбитали расположена перпендикулярно плоскости осей орбиталей, формирующих σ-связи (рис. 43, *б*). В отличие от молекулы этилена, при образовании которой π-связи формируются между двумя атомами углерода, в молекуле бензола все шесть $2p$-орбиталей комбинируются вместе, образуя общую для них связывающую молекулярную π-орбиталь, а шесть электронов объединяются в π-электронный секстет. Граничная поверхность такой орбитали (поровну над и под плоскостью σ-связей) также показана на рис. 43, *б*.

Метод молекулярных орбиталей всегда рассматривает образование связей как обобществление электронов в объеме пространства, включающем все ядра атомов данной молекулы. Особенно это верно для образования *много-*

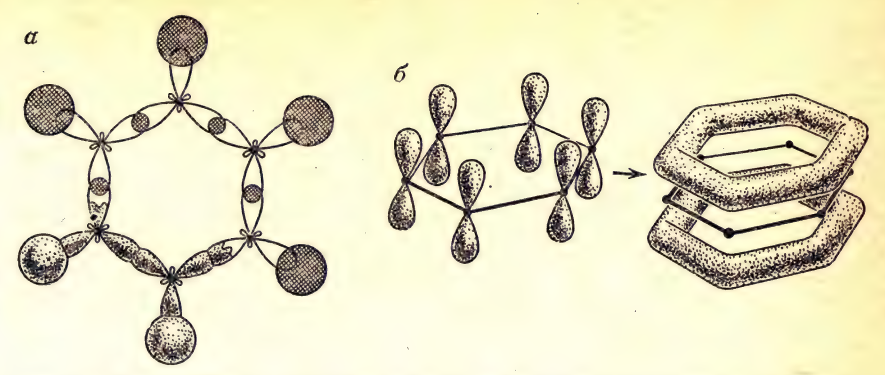


Рис. 43. Образование в молекуле бензола двухцентровых σ-связей (*а*) и многоцентровых π-связей (*б*)

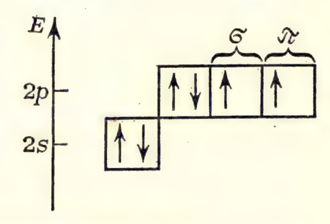
центровых π-связей. В молекуле бензола образуется шестичленная молекулярная π-система ($6e^-$ в шестицентровой π-МО), определяющая свойства всех ароматических соединений.

Плотность π-электронов молекулы C_6H_6 *делокализована* по всем шести ядрам атомов углерода, т. е. по всей молекуле. Образование многоцентровых МО также особенно выгодно в энергетическом отношении, что придает устойчивость всей системе.

Для бензольного кольца характерны реакции замещения (см. 28.3). При этом ароматическая система остается неизменной. В реакциях присоединения (см. 28.3) π-электронный секстет разрушается, из-за чего каждый электрон становится способным к образованию дополнительной σ-связи, что выше уже отмечалось для этилена и ацетилена.

6.6. КОВАЛЕНТНЫЕ σ,π-СВЯЗИ В МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Среди элементов, атомы которого не являются центральными в молекулах неорганических соединений, наиболее распространенный кислород. Атом кислорода O ($2s^22p^4$) имеет на $2p$-подуровне два неспаренных электрона, один из которых предназначается для образования σ-связи, а другой — для образования π-связи:



Если молекула содержит два атома, один из которых кислород, например молекула CO, то σ- и π-составляющие связи в этой молекуле являются двухцентровыми. По методу молекулярных орбиталей образование тройной связи углерод—кислород в молекуле CO описывается энергетической диаграммой (рис. 44), сходной с диаграммой для моле-

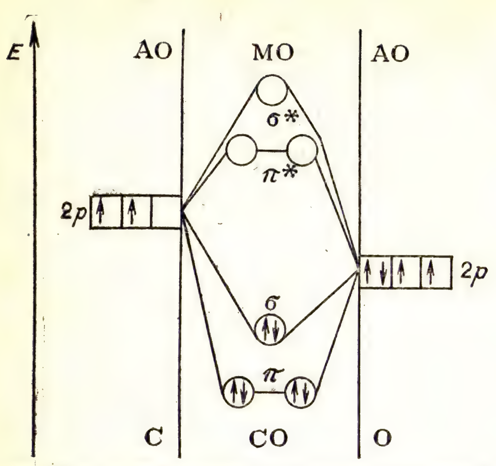
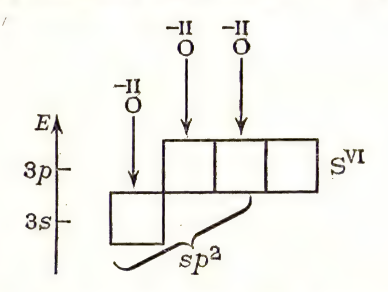


Рис. 44. Энергетическая диаграмма образования связи в молекуле СО

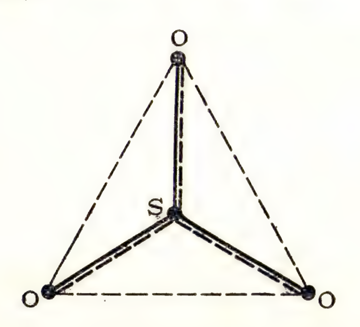
кулы N_2 (см. рис. 35), но с учетом разной электроотрицательности партнеров по связи, что подобно диаграмме для HCl (см. рис. 30).

Образование связей элемент — кислород в кислородсодержащих соединениях, молекулы которых состоят из трех и более атомов двух разных элементов, практически удобно рассматривать, совмещая метод валентных связей (двуцентровые σ-связи и геометрия молекул) и метод молекулярных орбиталей (многоцентровые π-связи), что иллюстрируется приведенными ниже примерами.

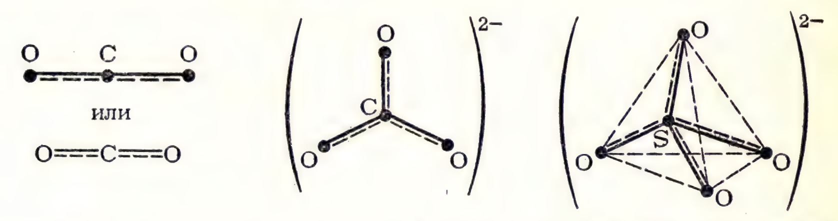
Примеры. 1. Формирование связей в молекуле триоксида серы SO_3 устанавливается следующим образом. Принимается во внимание, что степень окисления (см. 6.13) центрального атома серы в этой молекуле равна +VI, и что его внешний энергетический уровень изображается с учетом потери числа электронов, равного степени окисления (для атома S^{VI} потеря всех его валентных электронов $3s^23p^4 \rightarrow 3s^0p^0$). При образовании молекулы SO_3 формируется нужное число σ-связей по донорно-акцепторному механизму (см. 6.8), при этом атом S^{VI} будет акцептором электронной пары, а атомы O^{-II} $(2s^22p^6)$ — донорами:



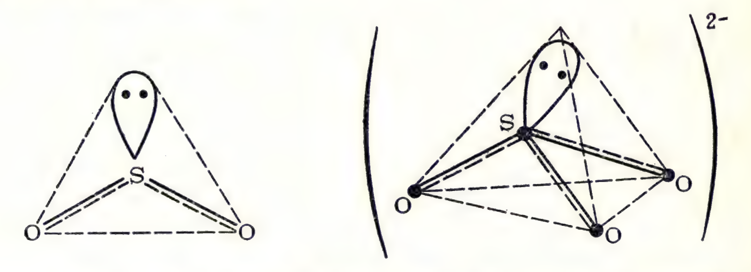
Отсюда следует, что молекула триоксида серы имеет тригональную форму, но, помимо трех σ-связей сера—кислород, образуется четырехцентровая π-молекулярная система, которую изображают пунктиром вдоль линии σ-связи (наглядное отражение делокализации π-электронов):



Аналогично устанавливается линейное строение CO_2 (*sp*-гибридизация орбиталей атома С), а также геометрия кислородсодержащих анионов (кислотных остатков, см. 7.5), например карбонат-ионов CO_3^{2-} (sp^2-гибридизация орбиталей атома С) и сульфат-ионов SO_4^{2-} (sp^3-гибридизация орбиталей атома S):



Не всегда все вершины геометрической фигуры заняты боковыми атомами. Такими примерами являются также диоксид серы SO_2 и сульфит-ион SO_3^{2-}. Они содержат атом S^{IV} ($3s^23p^0$), который на валентном уровне содержит *неподеленную* пару электронов (см. 6.8). Эта пара электронов занимает одну из гибридных орбиталей атома SIV (в состоянии sp^2-гибридизации для SO_2 и sp^3-гибридизации для SO_3^{2-}). Геометрические формы этих частиц следующие:



В отличие от SO_3 и SO_4^{2-}, имеющих соответственно завершенную тригональную и тетраэдрическую формы (все вершины многогранников заняты атомами кислорода), SO_2 и SO_3^{2-} обладают *незавершенной* тригональной и тетраэдрической геометрией соответственно. Неподеленные пары электронов на гибридных АО являются реакционноспособными и также могут образовывать химические связи (подробнее см. 6.8).

6.7. ПОЛЯРНОСТЬ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ. ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ

Чисто ковалентные связи образуются между атомами одного и того же элемента, например, чисто ковалентной является связь хлор—хлор в молекуле Cl_2. В таких молекулах распределение электронной плотности абсолютно симметрично внутри связывающей молекулярной орбитали (см. рис. 26, *а*), а максимум электронной плотности приходится на середину расстояния между ядрами. По-иному распределяется электронная плотность в ковалентных связях между атомами элементов, имеющих различную электроотрицательность (см. 5.5).

Ядро атома более электроотрицательного элемента притягивает электрон сильнее, чем ядро атома менее электроотрицательного элемента, что может быть следствием как различия зарядов ядер атомов этих элементов, так и различия в размерах и степени заполнения электронной оболочки атомов.

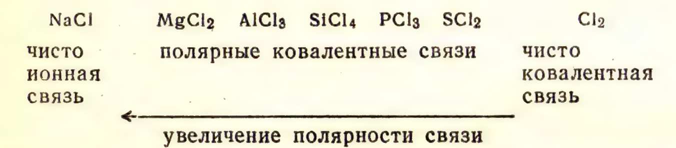
По этой причине распределение электронной плотности вдоль связи асимметрично, а следовательно, атом более электроотрицательного элемента приобретает *отрицательный эффективный заряд* (обозначение δ—), а атом-партнер — *положительный эффективный заряд* (обозначение δ+). Численно эффективные заряды, реально существующие на связанных атомах, всегда меньше, чем их степени окисления (см. 6.13).

Пример. В молекуле HCl распределение электронной плотности вдоль связи H—Cl таково, что электрический «центр тяжести» отрицательного заряда смещен к атому Cl, а «центр тяжести» положительного заряда — к атому H. В результате на атомах хлора и водорода возникают эффективные заряды $H^{\delta+}—Cl^{\delta-}$, а связь водород—хлор приобретает *частично ионный* характер. В ковалентной молекуле HCl ионный характер связи составляет 17 %, или *полярность связи* равна 17 %.

Ковалентные связи между атомами, несущими некоторый эффективный заряд, называются *полярными ковалентными связями.* Полярность присуща большинству ковалентных связей; степень разделения зарядов вдоль связи может быть различной — от $|\delta| = 0$ для чисто ковалентной связи до $|\delta| = 1$ для чисто ионной связи (см. 6.10). Полярная ковалентная связь — это ковалентная связь с частичным характером ионной связи.

Атомы, которые образуют полярную ковалентную связь, имеют признак ионов — электрический заряд. Им свойственна также другая важная характеристика ионов — относительная подвижность. Молекулы соединений с полярными связями водород—элемент часто склонны к электролитической диссоциации в растворе; такие вещества называют потенциальными электролитами (см. 7.2).

Переход от ионной к чисто ковалентной связи можно проследить на следующих соединениях хлора с элементами третьего периода Периодической системы:



Полярность ковалентной связи можно оценить по шкале электроотрицательности (рис. 45), предложенной и обоснованной американским химиком Полингом в 1930-х г.

Электроотрицательность элемента (χ) — это мера притяжения электронов, которое проявляет атом данного элемента, участвующий в ковалентной связи.

На рис. 45 приведены значения χ всех элементов главных групп (А-групп), а также для сравнения — значения χ элементов IIIБ группы. Электроотрицательность остальных переходных элементов близка к 1,6, а лантаноидов и актиноидов — к 1,2. Значение χ для наиболее электроотрицательного элемента — фтора условно принято равным 4; для наиболее электроположительных элементов — цезия и франция χ = 0,7. По этим данным определены значения χ для всех других элементов (экспериментальной основой расчетов служили значения энергии разных связей).

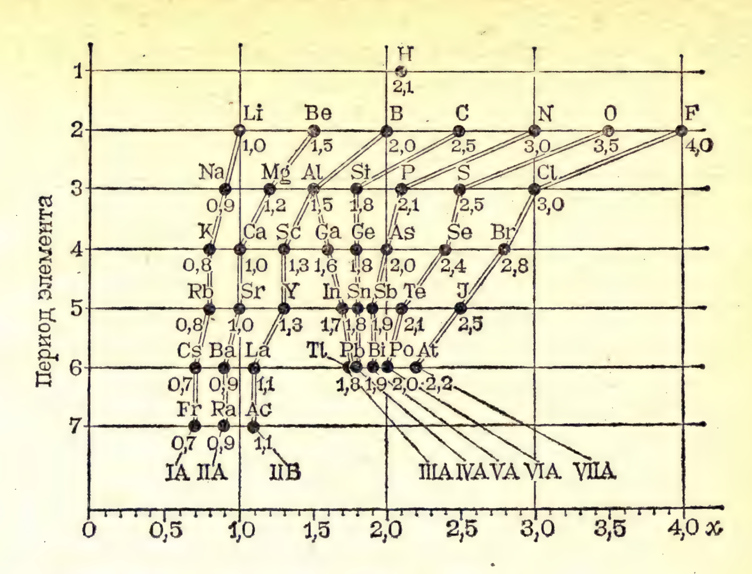


Рис. 45. Шкала электроотрицательности по Полингу

Разность значений электроотрицательности элементов, атомы которых образуют ковалентную связь, есть мера полярности химической связи.

Каждой ковалентной связи отвечает определенная разность значений χ:

Фтороводород HF	$\chi_F = 4{,}0$	$\chi_H = 2{,}1$	$\Delta\chi = 1{,}9$
Вода H_2O	$\chi_O = 3{,}5$	$\chi_H = 2{,}1$	$\Delta\chi = 1{,}4$
Трифторид азота NF_3	$\chi_F = 4{,}0$	$\chi_N = 3{,}0$	$\Delta\chi = 1{,}0$
Хлороводород HCl	$\chi_{Cl} = 3{,}0$	$\chi_H = 2{,}1$	$\Delta\chi = 0{,}9$
Аммиак NH_3	$\chi_N = 3{,}0$	$\chi_H = 2{,}1$	$\Delta\chi = 0{,}9$
Оксид дихлора Cl_2O	$\chi_O = 3{,}5$	$\chi_{Cl} = 3{,}0$	$\Delta\chi = 0{,}5$
Нитрид трихлора Cl_3N	$\chi_N = 3{,}0$	$\chi_{Cl} = 3{,}0$	$\Delta\chi = 0$
Хлор Cl_2	$\chi_{Cl} = 3{,}0$	$\chi_{Cl} = 3{,}0$	$\Delta\chi = 0$

В этих примерах полярность связей уменьшается; наиболее полярна гетероатомная связь $H^{\delta+}—F^{\delta-}$, наименее полярна гетероатомная связь $Cl^{\delta+}—N^{\delta-}$ (разделение зарядов проведено по более точным данным $\chi_N = 3{,}07$ и $\chi_{Cl} = 2{,}83$; см. Приложение 4), чисто ковалентная связь Cl—Cl неполярна.

Чем больше значение разности $\Delta\chi$, тем сильнее ионный характер связи. По мере увеличения $\Delta\chi$ максимум электронной плотности внутри связывающей молекулярной орбитали все более сдвигается к атомному ядру более электроотрицательного элемента. В предельном модельном случае (чистая абстракция, так как не существует элемент с $\chi = 0$) связывающие электроны полностью переходят на электронную оболочку атома более электроотрицательного элемента и возникает чисто ионная связь (см. 6.10).

Таблица 13. Степень ионности ковалентной связи в зависимости от разности электроотрицательности элементов по Полингу

$\Delta\chi$	Степень ионности, %	$\Delta\chi$	Степень ионности, %
0,2	1	1,8	55
0,4	4	2,0	63
0,6	9	2,2	70
0,8	15	2,4	76
1,0	22	2,6	82
1,2	30	2,8	86
1,4	39	3,0	89
1,6	47	3,2	92

Полинг составил также шкалу, которая позволяет очень приближенно оценить степень ионности одинарных ковалентных связей по разности $\Delta\chi$ (табл. 13). По этой шкале значение $\Delta\chi = 1,7$, соответствует 50 %-ому разделению зарядов, т. е. такая связь будет наполовину ковалентной, наполовину ионной.

Современная шкала электроотрицательности элементов приведена в Приложении 4.

Полярные молекулы

Все двухатомные двухэлементные молекулы $A^{\delta+}—B^{\delta-}$ всегда оказываются полярными, поскольку химическая связь в них ковалентная полярная (см. 6.7). Однако многоатомные двух- и многоэлементные молекулы могут быть и полярными, и неполярными, так как полярность всей молекулы зависит не только от наличия в ней полярных связей, но и от геометрической формы молекул (см. 6.4). Электрические «центры тяжести» отрицательного и положительного зарядов чаще всего не совпадают из-за различного пространственного расположения осей гибридных орбиталей центрального атома. В таких молекулах образуется электрический диполь, который представляет собой систему из разнесенных в пространстве на некоторое расстояние зарядов, небольших по числу и различных по знаку.

Молекулы, представляющие собой электрические диполи, называются *полярными*. Полярной является молекула воды H_2O; каждая связь в этой мо-

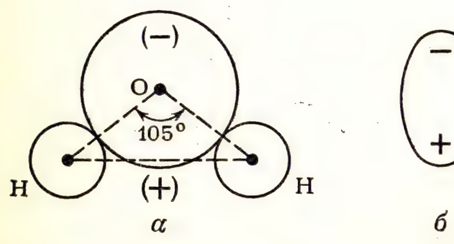


Рис. 46. Электрический диполь в молекуле воды:
а — проекция на плоскости; *б* — условное изображение

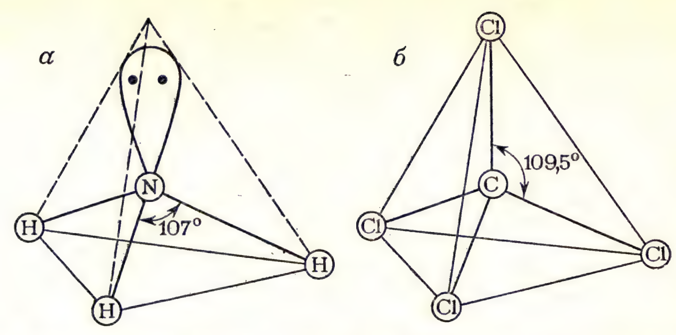
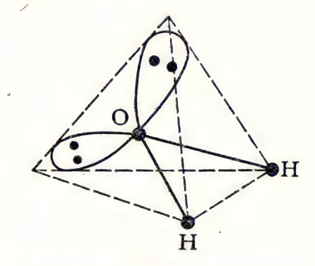


Рис. 47. Геометрическая форма полярной молекулы аммиака (*а*) и неполярной молекулы тетрахлорида углерода (*б*)

лекуле полярна ($H^{\delta+}—O^{\delta-}$). Геометрия молекулы отвечает дважды незавершенному тетраэдру (см. 6.6):



Такая геометрическая форма вызывает разделение в пространстве «центров тяжести» отрицательного и положительного зарядов и образование диполя молекулы воды (рис. 46).

Молекула аммиака NH_3 также полярна (ее геометрическая форма показана на рис. 47, *а*); атом N^{-III} находится в состоянии sp^3-гибридизации и в одну из вершин направлена неподеленная пара электронов атома азота (незавершенный тетраэдр). В отличие от аммиака молекула тетрахлорида углерода CCl_4 неполярна; атом C^{+IV} также имеет sp^3-гибридизацию орбиталей, что отвечает геометрии правильного тетраэдра (валентный угол 109,5°, см. рис. 47, *б*). Однако и в молекуле NH_3, и в молекуле CCl_4 каждая связь (N—H, C—Cl) полярна.

6.8. ОБРАЗОВАНИЕ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ ПРИ УЧАСТИИ НЕПОДЕЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР

Образование ковалентной связи можно описать с помощью двух механизмов — равноценного и донорно-акцепторного. *Равноценный механизм* предполагает, что общая электронная пара (в методе валентных связей) образуется из неспаренных электронов обоих атомов-партнеров по связи. *Донорно-акцепторный механизм* образования ковалентной связи предполагает, что один из атомов предоставляет для образования связи неподеленную (собственную) пару электронов, а другой атом — вакантную (без электронов) атомную ор-

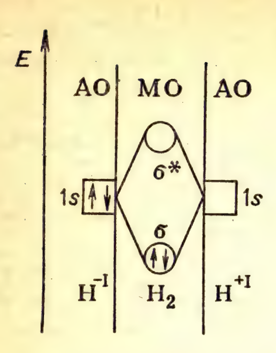


Рис. 48. Энергетическая диаграмма образования связи в молекуле H_2, исходя из атомов H^{-I} и H^{+I}

биталь. Атом, поставляющий пару электронов в область связывания, — это ее *донор*; атом, приобретающий часть электронной плотности донорной пары, — это ее *акцептор*. При образовании ковалентной связи участвующие атомы могут быть, с одной стороны, как нейтральными, так и заряженными, с другой стороны — как свободными, так и уже связанными (т. е. входящими в состав молекул).

После образования связи по донорно-акцепторному механизму уже нельзя указать, какой атом был донором, а какой — акцептором электронной пары.

Пример. Молекула H_2 со связью H—H может образоваться (в рамках метода валентных связей) из двух атомов водорода при обобществлении двух неспаренных электронов (равноценный механизм). Однако тот же результат достигается, если исходными являются заряженные атомы H^{-I} и H^{+I}. Атом H^{-I} предоставляет для образования связи H—H свою неподеленную пару электронов $1s^2$, а атом H^{+I} — вакантную $1s$-АО (рис. 48).

Неподеленные пары электронов, имеющиеся у центральных атомов многих молекул ($:SO_2$, $:NH_3$), также могут образовывать дополнительные связи по донорно-акцепторному механизму. Партнером таких центральных атомов должна быть частица (или атом сложной частицы) с недостатком электронов.

Примеры. 1. Молекула SO_2 присоединяет к атому серы по месту ее неподеленной пары атом кислорода ($2s^22p^4$) и образует молекулу SO_3. Геометрическая форма частицы-продукта становится более симметричной (правильный треугольник) по сравнению с незавершенной формой у реагента SO_2 (см. 6.6).

2. Молекула аммиака NH_3 (см. рис. 47, *а*) содержит неподеленную пару электронов у атома азота; молекула воды H_2O также имеет неподеленные пары у атома кислорода. Вместе с активным акцептором — ионом водорода H^+ по донорно-акцепторному механизму образуются катионы аммония NH_4^+ и оксония H_3O^+:

$$H{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{N}}\!: + H^+ \longrightarrow \left[H{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{N}}{-}H\right]^+$$

$$H{-}\underset{\displaystyle H}{O}\!: + H^+ \longrightarrow \left[H{-}\underset{\displaystyle H}{O}{-}H\right]^+$$

Форма молекулы NH_3 (незавершенный тетраэдр) становится полностью симметричной в катионе NH_4^+ (правильный тетраэдр); симметричность катиона H_3O^+ также выше, чем у молекулы H_2O. В ионах H_3O^+ и NH_4^+ все атомы водорода неразличимы, т. е. уже нельзя указать тот атом водорода,

который был до образования связи в виде H^+ и служил акцептором электронной пары. Тип гибридизации центральных атомов O^{-II} (в H_3O^+) и N^{-III} (в NH_4^+) остается тем же, что был в молекулах H_2O и NH_3 (sp^3-гибридизация). Следует отметить, что катион NH_4^+ — это по форме такой же правильный тетраэдр, как и молекула CCl_4 (см. рис. 47, *б*) или молекула метана (см. рис. 40, *а*).

В старой литературе был принят и еще используется способ отмечать связь по донорно-акцепторному механизму образования ковалентной связи стрелкой (в отличие от черты для обозначения ковалентной связи по равноценному механизму), например:

$$\left[\begin{array}{c} H \\ | \\ H—N\rightarrow H \\ | \\ H \end{array}\right]^+ \quad \text{и} \quad \left[\begin{array}{c} H—O\rightarrow H \\ | \\ H \end{array}\right]^+$$

Кроме того, для образовавшейся по донорно-акцепторному механизму ковалентной связи были приняты названия в простых соединениях — *семиполярная*, а в комплексных соединениях (см. 6.12) — донорно-акцепторная, или *координационная*. Поскольку ковалентные связи, образующиеся по обоим механизмам, по свойствам не различаются, указанные названия применять нецелесообразно.

6.9. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Атомы водорода, которые ковалентно связаны с атомом элемента, имеющего высокую электроотрицательность (чаще всего F, O, N, а также Cl, S и C), несут на себе относительно высокий эффективный заряд. Вследствие этого такие атомы водорода могут электростатически взаимодействовать с атомами указанных элементов. Так, атом $H^{\delta+}$ одной молекулы воды ориентируется и соответственно взаимодействует (что показано тремя точками) с атомом $O^{\delta-}$ другой молекулы воды:

$$\begin{array}{c} \ddot{:O}—\overset{\delta+}{H}\cdots\overset{\delta-}{\ddot{:O}}—H \\ |\qquad\qquad\ | \\ H\qquad\qquad H \end{array}$$

В твердой воде (лед) каждый атом O тетраэдрически окружен четырьмя атомами H (два из них связаны ковалентно, два других — электростатически); получается соответствующая кристаллическая решетка льда. В жидкой воде практически отсутствуют свободные молекулы H_2O, которые за счет электростатического взаимодействия указанного типа объединяются в агрегаты $(H_2O)_n$; при комнатной температуре среднее значение n равно 4. Этим объясняется меньшая летучесть воды (т. кип. +100 °C), чем у ее аналогов, в частности, у сероводорода H_2S (т. кип. —60 °C).

Связи, образуемые атомом H, находящимся между двумя атомами электроотрицательных элементов, называются *водородными*:

$$\overset{\delta-}{A}—\overset{\delta+}{H}\cdots\overset{\delta-}{B}$$

Энергия ковалентной составляющей водородной связи A—H имеет значение порядка 10^2 кДж/моль (F—H 565, O—H 459, N—H 386 кДж/моль), а электростатическая составляющая — порядка 10 кДж/моль (т. е. она намного менее прочная). Однако силы Ван-дер-Ваальса (см. 6.3) значительно слабее (≈ 1 кДж/моль), чем электростатическая составляющая водородной связи.

Примеры агрегации молекул за счет водородных связей. 1. Образование зигзагообразных цепей в жидком фтороводороде HF

$$\cdots\overset{\delta-}{F}—\overset{\delta+}{H}\cdots\overset{\delta-}{F}—\overset{\delta+}{H}\cdots\overset{\delta-}{F}—\overset{\delta+}{H}\cdots\overset{\delta-}{F}—\overset{\delta+}{H}\cdots\overset{\delta-}{F}— \quad (134^\circ)$$

2. Образование гидрата аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ при растворении аммиака в воде

$$H_3\overset{\delta-}{N}\cdots H—\overset{\delta-}{O}—H$$

Водородные связи имеют большое значение в химии белка. Многочисленные процессы обмена в живых организмах обусловливаются достаточными (хотя и небольшими) значениями энергии электростатических составляющих водородной связи; они легко образуются и легко разрушаются. Водородные связи, возникающие между соседними цепными молекулами в полимерах, повышают прочность материалов, особенно химических волокон.

Электростатическая модель образования водородных связей верна только в первом приближении, поскольку энергетически дополнительное связывание атома водорода должно иметь химическую природу. Метод валентных связей не может объяснить образование дополнительной связи атома H, так как атом водорода одновалентен (см. 6.13). Метод молекулярных орбиталей в его многоцентровом варианте дает следующее объяснение образования водородной связи. При сближении атома H, ковалентно связанного с атомом электроотрицательного элемента $A^{\delta-}—H^{\delta+}$, с другим атомом также электроотрицательного элемента $B^{\delta-}$ возникает трехцентровая связывающая молекулярная орбиталь, пребывание в которой электронной пары атома $B^{\delta-}$ более выгодно, чем на атомной орбитали этого же атома.

6.10. ИОННАЯ СВЯЗЬ

Чисто ионной связью называется химически связанное состояние атомов, при котором устойчивое электронное окружение достигается путем полного перехода общей электронной плотности к атому более электроотрицательного элемента.

Чисто ионная связь есть предельный случай ковалентной связи.

На практике полный переход электрона от одного атома к другому атому-партнеру по связи не реализуется, поскольку каждый элемент имеет большую или меньшую (но не нулевую) электроотрицательность, и любая химическая связь будет в некоторой степени ковалентной.

Если степень ковалентности связи достаточно высока, то такая химическая связь является полярной ковалентной связью с той или иной степенью ионности (связь $H^{+0,17}$—$Cl^{-0,17}$ — ковалентная связь со степенью ионности 17 %, т. е. со степенью ковалентности 83 %). Если же степень ковалентности связи мала по сравнению со степенью ее ионности, то такая связь считается ионной.

Ионная связь возможна только между атомами *электроположительных* и *электроотрицательных элементов*, находящимися в состоянии разноименно заряженных ионов.

Процесс образования ионной связи позволяет объяснить электростатическая модель, т. е. рассмотрение химического взаимодействия между отрицательно и положительно заряженными ионами.

Ионы — это электрически заряженные частицы, образующиеся из нейтральных атомов или молекул путем отдачи или приема электронов.

При отдаче или приеме электронов молекулами образуются *молекулярные*, или *многоатомные ионы*, например, O_2^+ — катион диоксигенила, NO_2^- — нитрит-ион.

Одноатомные положительные ионы, или одноатомные *катионы*, и одноатомные отрицательные ионы, или одноатомные *анионы*, возникают при химической реакции между нейтральными атомами путем взаимопередачи электронов. При этом атом электроположительного элемента, обладающий небольшим числом внешних электронов (одним — двумя, реже тремя — четырьмя), переходит в более устойчивое состояние одноатомного катиона путем уменьшения числа этих электронов (отдача электронов). Наоборот, атом электроотрицательного элемента, имеющий большое число внешних электронов (от трех до семи), переходит в более устойчивое для него состояние одноатомного иона путем увеличения числа электронов (прием чужих электронов). Одноатомные катионы образуются, как правило, металлами, а одноатомные анионы — неметаллами (см. 5.5).

При передаче электронов атомы металлического и неметаллического элементов стремятся сформировать вокруг своих ядер устойчивую конфигурацию электронной оболочки. Атом неметаллического элемента создает вокруг своего остова внешнюю оболочку последующего благородного газа (*электронный октет*), тогда как атом металлического элемента после отдачи внешних электронов получает устойчивую октетную конфигурацию предыдущего благородного газа.

П р и м е р. Атом натрия Na (IA-группа, электронная конфигурация $1s^22s^22p^63s^1$) имеет *один* внешний электрон (электрон третьего энергетического уровня), а атом хлора Cl (VIIA-группа, электронная конфигурация $1s^22s^22p^63s^23p^5$) — *семь* внешних электронов. При переходе от атома натрия Na внешнего $3s$-электрона к атому Cl (рис. 49) электронная оболочка атома хлора становится внешней электронной оболочкой атома аргона ($3s^23p^6$),

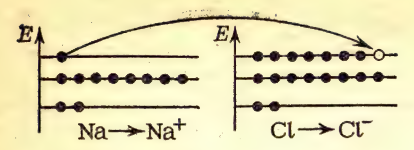


Рис. 49. Переход электрона от атома Na к атому Cl с образованием ионов Na^+ и Cl^-

а электронная оболочка натрия — внешней оболочкой атома неона ($2s^22p^6$), так как на третьем энергетическом уровне натрия не остается ни одного электрона (ср. рис. 49 и рис. 7). При этом атом натрия теряет один отрицательный заряд и становится катионом Na^+, а атом хлора приобретает этот заряд и становится анионом Cl^-.

Оценка зарядов на атомах натрия и хлора в состоянии ионов следует из сравнения числа протонов в их ядрах и общего числа электронов на их оболочках:

	Na ⟶	Na^+	Cl ⟶	Cl^-
Ядро	$11p^+$	$11p^+$	$17p^+$	$17p^+$
Оболочка	$11e^-$	$10e^-$	$17e^-$	$18e^-$

В рамках орбитальной модели атома образование ионов Na^+ и Cl^- объясняется так:

$$Na^0(1s^2 2s^2 2p^6 3s^1) \xrightarrow{-e^-} Na^+(1s^2 2s^2 2p^6 3s^0)$$

E
8s – [↑]
2p – [↑↓|↑↓|↑↓]
2p – [↑↓]
1s – [↑↓]

E
3s – [ ]
2p – [↑↓|↑↓|↑↓]
2s – [↑↓]
1s – [↑↓]

1e⁻

$$Cl^0(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5) \xrightarrow{+e^-} Cl^-(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$$

E
3p – [↑↓|↑↓|↑]
3s – [↑↓]
2p – [↑↓|↑↓|↑↓]
2s – [↑↓]
1s – [↑↓]

E
3p – [↑↓|↑↓|↑↓]
3s – [↑↓]
2p – [↑↓|↑↓|↑↓]
2s – [↑↓]
1s – [↑↓]

Переход 3*s*-электрона атома натрия на 3*p*-подуровень хлора показан пунктирной стрелкой справа. Третий энергетический уровень имеет еще пять

3*d*-АО, но так как 3*d*-подуровень начинает заполняться только у атомов элементов четвертого периода, он здесь не показан; ион Cl^- находится в промежуточном устойчивом состоянии благородного газа (ns^2np^6, см. 4.7).

По методу молекулярных орбиталей образование ионной связи для NaCl с долей ковалентности, равной по приближенной оценке Полинга (см. табл. 13) 33 % и по экспериментальным данным ≈ 20 %, можно описать, полагая, что атом Na и атом Cl комбинируют свои 3*s*- и 3*p*-АО, содержащие по одному электрону. Возникает связывающая молекулярная орбиталь, включающая два электрона. Вследствие более высокой электроотрицательности хлора эта связывающая МО расположена на энергетической диаграмме ближе к его атому, чем к атому натрия (ср., например, расположение σ-МО на рис. 30 по отношению к атомам H и Cl, $\chi_{Cl} > \chi_H$). Таким образом, электронная плотность на атоме хлора выше на $0{,}8e^-$ по сравнению с атомом натрия, т. е. ионная связь в NaCl — это ковалентная связь $Na^{0,8+}$—$Cl^{0,8-}$, а при чисто ионной связи было бы Na^{1+}—Cl^{1-}.

Для простоты вместо эффективных зарядов обычно указывают целочисленные заряды ионов $(Na^+)(Cl^-)$, имея в виду, что именно такие ионы образуются при электролитической диссоциации ионного соединения NaCl в водном растворе или в расплаве (см. 7.2): $NaCl = Na^+ + Cl^-$.

Для того, чтобы решить, является ли данная связь преимущественно ковалентной или преимущественно ионной (и соответствующим способом интерпретировать свойства соединений), можно прибегнуть к оценке по методу Полинга (см. 6.7 и табл. 13). Химическая связь с 50 %-ой ионностью отвечает разности $\Delta\chi = 1{,}7$; при $\Delta\chi > 1{,}7$ связь будет по преимуществу ионная, например, как для NaCl ($\Delta\chi = 2{,}1$). Другие примеры:

	$CsCl$	$BaCl_2$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SnCl_2$	$BiCl_3$
$\Delta\chi$	2,3	2,1	1,8	1,5	1,2	1,1

Очевидно, что CsCl, $BaCl_2$ и $MgCl_2$ — ионные соединения, остальные хлориды ($AlCl_3$, $SnCl_2$ и $BiCl_3$) — ковалентные. Вместе с тем фториды указанных элементов — ионные соединения:

	CsF	BaF_2	MgF_2	AlF_3	SnF_2	BiF_3
$\Delta\chi$	3,3	3,1	2,8	2,5	2,2	2,1

В литературе прошлых лет заряд ионов назывался ***ионной валентностью*** (см. 6.13).

Заряд ионов обозначается следующим образом:

$$Na^+,\ Ca^{2+},\ Al^{3+},\ Cl^-,\ S^{2-},\ S_2^{2-},\ NO_3^-,\ SO_4^{2-},\ PO_4^{3-}$$

Ранее многократный заряд ионов часто записывали для свободных (газообразных) ионов так:

$$Ca^{++},\ Al^{+++},\ S^{--},\ SO_4^{--},\ PO_4^{---}$$

для ионов в водном растворе, где они гидратированы, так:

$$Na^{\bullet},\ Ca^{\bullet\bullet}\text{ и }Al^{\bullet\bullet\bullet}\text{ (катионы) и }Cl',\ S'',\ PO_4'''\text{ (анионы).}$$

Теперь такие способы записи не рекомендуются.

Чтобы изобразить образование ионов в химической реакции между нейтральными атомами, уравнение химической реакции записывают с помощью электронных формул:

$$Na\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow (Na)^{+} + \left(:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\right)^{-}$$

(e^- — переход электрона от Na к Cl)

При этом следует использовать правило равенства чисел электронов, переданных в реакции:

число отданных электронов должно быть равно числу принятых электронов.

В соответствии с этим правилом подбираются стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции:

$$2\left(\dot{\underset{\cdot}{Al}}\cdot\right) + 3\left(\cdot\ddot{\underset{\cdot}{O}}:\right) \longrightarrow 2(Al)^{3+} + 3\left(:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\right)^{2-}$$

($6e^-$ — переход электронов от Al к O)

Подробнее о таких (окислительно-восстановительных) реакциях и о подборе коэффициентов в их уравнениях см. в 7.7, 7.8.

Ионные кристаллы

При взаимодействии металлических и неметаллических простых веществ, сопровождающемся отдачей и приемом электронов, образуются *соли*.

Пример.

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl, \qquad 2Al + 3F_2 = 2AlF_3$$

($2e^-$; $6e^-$)

Ионная связь характерна не только для солей производных бескислородных и кислородсодержащих кислот [типа $NaCl$, AlF_3, $NaNO_3$ и $Al_2(SO_4)_3$], но и для других классов неорганических веществ — основных оксидов и гидроксидов (типа Na_2O и $NaOH$, см. 7.5), бинарных соединений (типа Li_3N и CaC_2).

Между ионами с противоположными по знаку зарядами проявляются электростатические силы притяжения (так называемые *кулоновские силы притяжения*). Такие силы притяжения изотропны, т. е. действуют одинаково во всех направлениях. В результате расположение ионов в твердых солях упорядочивается в пространстве определенным образом (например так, как показано на рис. 50). Система упорядочено расположенных катионов и анионов называется *ионной кристаллической решеткой*, а сами твердые вещества (соли, основные оксиды и гидроксиды) — *ионными кристаллами*.

Все ионные кристаллы имеют солеобразный характер.

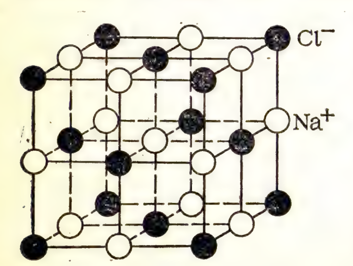


Рис. 50. Ионная кристаллическая решетка хлорида натрия

Под солеобразным характером понимается определенный набор свойств, отличающий ионные кристаллы от кристаллических веществ с другими типами решеток (см. табл. 11). Конечно, не все ионные решетки характеризуются таким расположением ионов в пространстве (*узлов* кристаллической решетки), как в решетке NaCl (см. рис. 50), где каждый ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^- (и наоборот). Число ионов-соседей с противоположным зарядом может быть и иным, однако чередование катионов и анионов в пространстве является обязательным для кристаллов.

Вследствие того, что кулоновские силы притяжения распространяются одинаково по всем направлениям, ионы в узлах кристаллической решетки связаны относительно прочно, хотя каждый из ионов не зафиксирован неподвижно, а непрерывно совершает тепловые колебания вокруг своего положения в решетке. Поступательное же движение ионов вдоль решетки отсутствует, поэтому все вещества с ионными связями при комнатной температуре — твердые (кристаллические). Амплитуда тепловых колебаний может быть увеличена нагреванием ионного кристалла, которое приводит в итоге к разрушению решетки и переходу твердого вещества в жидкое состояние (при температуре плавления). Температура плавления (т. пл.) ионных кристаллов относительно высока, а температура кипения (т. кип.), при которой совершается переход жидкого вещества в самое неупорядоченное, газовое состояние (см. 3.5), имеет очень большие значения.

Пример.

	NaCl	NaOH	KBr	BaF_2	$BaCl_2$
т. пл., °C	801	321	734	1368	961
т. кип., °C	1465	1390	1380	2260	2050

Многие соли, особенно многоэлементные, комплексные (см. 6.12), а также соли органических кислот могут разлагаться при температурах (т. разл.) более низких, чем т. кип. и даже т. пл.

Типичным свойством многих соединений с ионной связью (которые не взаимодействуют с водой или не разлагаются до плавления) является их способность к диссоциации на составляющие ионы; вследствие подвижности ионов водные растворы и(или) расплавы ионных кристаллов проводят электрический ток (см. 7.2).

В ионных кристаллах отсутствуют связи между отдельными парами ионов; точнее следует сказать, что все содержащиеся в образце ионного соединения катионы и анионы оказываются связанными.

В ионных кристаллах, построенных из катионов и анионов, молекулы отсутствуют.

Химические формулы ионных веществ передают только соотношение катионов и анионов в кристаллической решетке; в целом образец ионного вещества электронейтрален. Например, в соответствии с формулой ионного кристалла Al_2O_3 соотношение катионов Al^{3+} и анионов O^{2-} в решетке равно 2 : 3; вещество электронейтрально — шесть положительных зарядов ($2Al^{3+}$) нейтрализуются шестью отрицательными зарядами ($3O^{2-}$).

Хотя реальных молекул в ионных кристаллах не существует, для единообразия с ковалентными веществами принято с помощью формул типа NaCl и Al_2O_3 передавать состав условных молекул (см. 1.9), следовательно,

характеризовать ионные вещества определенными значениями относительной молекулярной массы (см. 2.3). Это тем более оправдано, поскольку переход от ковалентной связи к ионной происходит постепенно и имеет лишь условную (по Полингу) границу с $\Delta\chi = 1{,}7$ (см. 6.7).

Относительная молекулярная масса веществ с ионной связью находится сложением относительных атомных масс соответствующих элементов с учетом числа атомов каждого элемента.

Пример. Относительная молекулярная масса Al_2O_3 составляет:

Относительная атомная масса 2 (Al)	$2 \cdot 26{,}982$
Относительная атомная масса 3 (O)	$3 \cdot 15{,}999$
	$101{,}961 \approx 101{,}96$

Подробнее о расчете значений относительных молекулярных масс см. 2.3.

6.11. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Металлы и сплавы металлов кристаллизуются в форме *металлических решеток.* Узлы в металлической решетке заняты положительными ионами металлов (атомными остовами металлов). Все металлы, за редкими исключениями, кристаллизуются в одном из трех типов решеток, строение которых показано на рис. 51. При кубической плотнейшей упаковке атомных остовов формируется гранецентрированная решетка (рис. 51, *а*); при гексагональной плотнейшей упаковке — гексагональная решетка (рис. 51, *б*). Кристаллы щелочных металлов, бария и некоторых переходных металлов образуют объемно центрированную кубическую решетку (рис. 51, *в*). Названия решеток соответствуют упаковке атомных остовов в вершинах и серединах граней элементарного куба (рис. 51, *а*), в виде гексагональной призмы (рис. 51, *б*) и в вершинах и геометрическом центре элементарного куба (рис. 51, *в*).

Заполнение гранецентрированной кубической и гексагональной решеток атомными остовами является максимально возможным при данных геометрических размерах атомных остовов металлов, поэтому такие виды упаковок атомов называются *плотнейшими.* Плотнейшим упаковкам атомов соответствует и максимальное *координационное число* (см. 6.14) решетки, т. е. число ближайших соседей, окружающих данный атомный остов в пространстве. Для кубической и гексагональной плотнейших упаковок координационное число равно 12 (что легко определить по рис. 51, *а* и *б*); в объемно центрированной кубической решетке координационное число равно 8 (рис. 51, *в*).

Валентные электроны, отделившиеся от атомов металлов и оставившие в узлах решетки соответствующие атомные остовы (катионы), более или менее свободно перемещаются в пространстве между катионами и обусловливают металлическую электрическую проводимость металлов. По аналогии с молекулами газообразного вещества, совершающими хаотическое движение, подвижные электроны рассматривают как *электронный газ* в металле.

Устойчивость металлической решетки обеспечивается наличием электростатического притяжения между положительно заряженными атомными остовами и отрицательно заряженными подвижными электронами. Связывающие кулоновские силы действуют на все соседние атомные остовы равномерно и поэтому они менее прочные, чем силы направленного химического связыва-

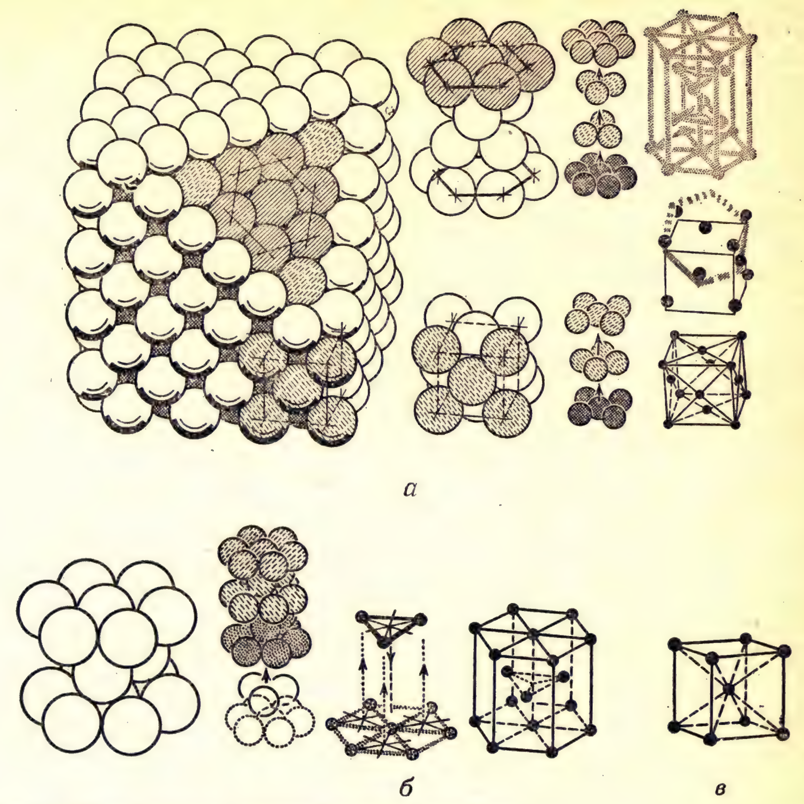


Рис. 51. Металлические кристаллические решетки:

а — гранецентрированная кубическая решетка с кубической плотнейшей упаковкой; *б* — гексагональная решетка с гексагональной плотнейшей упаковкой; *в* — объемно центрированная кубическая решетка

ния в атомных кристаллических решетках (см. 6.3). Вследствие этого большинство металлических простых веществ, в отличие от алмазоподобных веществ, имеют относительно низкие температуры плавления (т. пл.).

Пример.

	Cs	Na	Sn	Pb	Al	Ba	Ag	Cu	Fe
т. пл., °С	29	98	232	328	660	727	962	985	1539

(Важнейшие исключения: Mo 2620, Re 3190, W 3387 °С).

Подобно атомам в атомных решетках и ионам в ионных решетках, катионы в металлических решетках, не обладающие поступательным движением, постоянно совершают колебания вокруг положения узлов решетки. Амплитуда этих колебаний при нагревании возрастает, и при достижении температуры плавления металла решетка разрушается. Температура плавления металлов, как правило, возрастает с увеличением числа валентных электронов в их атомах и с уменьшением расстояния между атомными остовами в решетке — параметра решетки *a*.

Пример.

	e^-	a, м	т. пл., °С
Натрий Na	1	$4{,}3 \cdot 10^{-10}$	98
Калий K	1	$5{,}3 \cdot 10^{-10}$	64
Кальций Ca	2	$5{,}5 \cdot 10^{-10}$	842

Натрий плавится при более высокой температуре, чем калий, вследствие меньшего значения параметра a, кальций плавится при значительно более высокой температуре, чем калий, в основном по причине удвоенного числа валентных электронов (параметры их решетки почти одинаковы).

От упаковки кристаллических решеток зависит пластическая деформируемость (*ковкость*) металлов. Она тем выше, чем больше в металлической решетке плотнейших шаровых слоев (плоскостей трансляции, т. е. плоскостей параллельного переноса слоев) и чем меньше пустот, тормозящих скольжение слоев. Наименьшая ковкость у металлов с гексагональной решеткой, промежуточная — с объемно центрированной кубической решеткой и наибольшая — с гранецентрированной кубической решеткой.

Пример. При нагревании железа до 911 °С низкотемпературная объемно центрированная кубическая решетка (так называемое α-железо) переходит в гранецентрированную кубическую решетку (так называемое γ-железо); по этой причине раскаленное железо значительно легче поддается ковке.

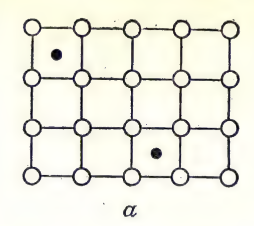
При затвердевании металлических расплавов происходит массовая кристаллизация и возникает одновременно множество мелких кристалликов, они называются кристаллитами. Рост кристаллита протекает в окружении подобных мелких кристаллов; при этом исключается значительное увеличение размеров кристаллитов и поэтому они не видны визуально на изломе металла и образец металла кажется монолитным.

Смеси двух или более индивидуальных металлов называются *сплавами*. В сплавах могут присутствовать в небольших количествах и некоторые неметаллы (C, Si, S). Распространенным методом получения сплавов является совместное нагревание их составных частей до полного расплавления смеси. Однако есть металлы, которые не сплавляются друг с другом в любых отношениях.

Металлические сплавы можно классифицировать так: твердые растворы внедрения; твердые растворы замещения; смеси индивидуальных кристаллов металлов; смеси кристаллов интерметаллических соединений.

В сплавах, представляющих собой *твердые растворы внедрения* (рис. 52, *а*), часть межузельных полостей металлической кристаллической решетки занята атомами другого элемента (например, углерода). Такие примеси часто упрочняют сплав; например, чугун, сталь — железо, содержащее примесные атомы углерода, значительно тверже, чем чистое железо.

В сплавах — *твердых растворах замещения* (рис. 52, *б*) часть атомов основного вещества заменена на атомы примесного элемента. Сплавы, состоящие из смеси индивидуальных кристаллических компонентов, образуются при соблюдении строго определенного соотношения; такие сплавы называются также *эвтектическими смесями*. Эвтектической смесью является широко известный оловянный припой — третник (64 % Sn и 36 % Pb) с т. пл. 181 °С.



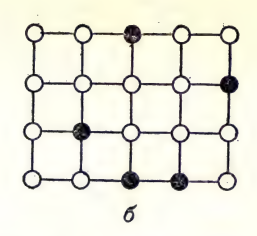


Рис. 52. Структура твердых растворов внедрения (*а*) и замещения (*б*), содержащих атомы двух металлических элементов

Сплавляемые металлы могут образовывать между собой химические соединения — *интерметаллиды*. Например, в бронзе (сплаве на основе Cu и Sn, содержащем также Al, Be, Pb и др.) присутствует интерметаллическое соединение состава Cu_3Sn, а в латуни (сплаве на основе Cu и Zn, содержащем также Al, Fe, Mn и др.) — интерметаллид $CuZn_3$. Важнейшей составной частью стали является карбид железа Fe_3C (цементит), который также относят к интерметаллическим соединениям. Состав интерметаллидов обычно не отвечает стехиометрической валентности элементов; интерметаллиды — это *нестехиометрические соединения*, составляющие обширный класс неорганических веществ с нестехиометрическим составом. Многие элементы образуют несколько нестехиометрических соединений; так, железо с фосфором дает фосфиды состава Fe_3P, Fe_2P, FeP и FeP_2. Формулы этих соединений указывают лишь на то, что для кристаллических решеток характерно определенное соотношение компонентов, например в Fe_3C на каждые три атома Fe приходится один атом C.

Проводники, диэлектрики и полупроводники

В кристаллической решетке электроны располагаются на определенных энергетических уровнях так же, как и в атоме (см. 4.7). В соответствии с принципом Паули в одном кристалле каждые два электрона (с антипараллельными спинами) находятся в строго определенном энергетическом состоянии. Следовательно, для множества пар электронов в кристалле должно быть такое же множество энергетических состояний. Поэтому в кристалле вместо отдельных энергетических подуровней выделяют группы энергетически близких состояний — *энергетические зоны*. Зоны могут быть отделены одна от другой, но могут и перекрываться (рис. 53). Изложенные выше положения составляют основу *зонной теории* электронного строения кристаллов.

На рис. 53 показаны энергетические зоны, характерные для кристалла натрия (зонная модель металла натрия), образующиеся из атомных энергетических уровней натрия

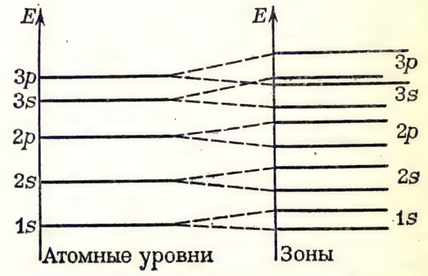


Рис. 53. Энергетические зоны в кристалле натрия

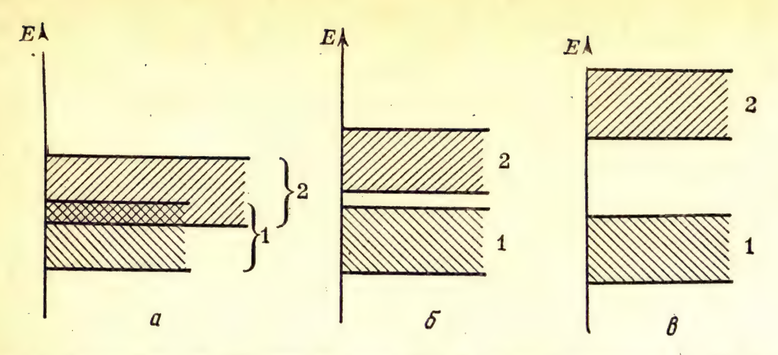


Рис. 54. Расположение валентной зоны (*1*) и зоны проводимости (*2*) в проводниках (*а*), полупроводниках (*б*) и диэлектриках (*в*)

(ср. с рис. 20). Энергетические 1*s*-, 2*s*- и 2*p*-зоны заполнены $1s^2 2s^2 2p^6$-электронами каждого атома натрия, 3*s*-зона — валентными $3s^1$-электронами, а 3*p*-зона остается вакантной.

Зона, в которой находятся валентные электроны, называется *валентной*, а вакантная зона (находящаяся над валентной зоной) — *зоной проводимости*. В кристалле натрия валентной зоной является 3*s*-зона, а зоной проводимости — 3*p*-зона.

В соответствии с зонной теорией электрическая проводимость кристалла обусловлена тем, что, во-первых, в пределах неполностью занятой валентной зоны имеется много свободных энергетических состояний, между которыми возможна миграция валентных электронов, и, во-вторых, валентные электроны способны покидать валентную зону и переходить в зону проводимости.

Переход электронов из валентной зоны в зону проводимости протекает почти без затруднений, если эти зоны перекрываются (рис. 54, *а*). Такое расположение зон характерно для металлов, которым благодаря этому свойственна электронная проводимость. Поэтому металлы относят к **проводникам.** Если же между валентной зоной и зоной проводимости имеется очень большой энергетический зазор (рис. 54, *в*), называемый в рамках квантово-меха-

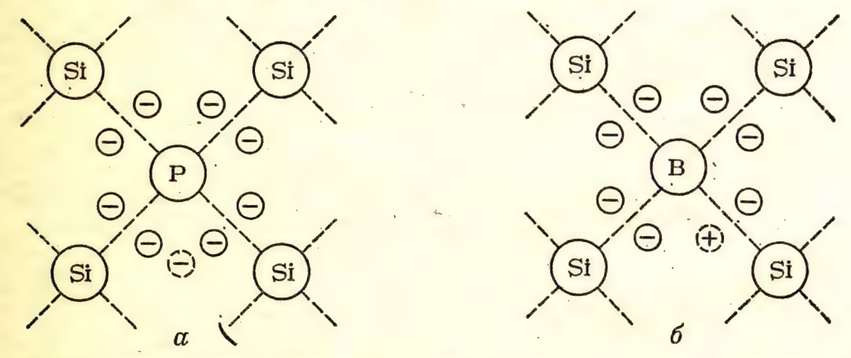


Рис. 55. Изображение кристалла кремния с примесным атомом фосфора (*а*, полупроводник *n*-типа) или бора (*б*, полупроводник *p*-типа).
— — избыточный электрон; + — положительная «дырка»

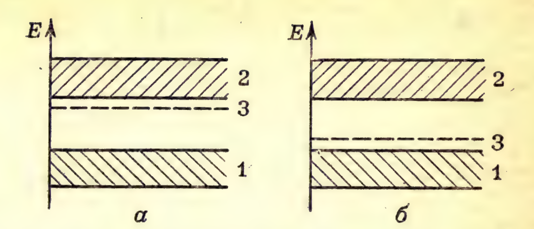


Рис. 56. Зонная модель полупроводника, легированного *n*-примесью (*а*) или *p*-примесью (*б*).

1 — валентная зона основного вещества; *2* — зона проводимости основного вещества; *3* — донорный уровень *n*-примеси или акцепторный уровень *p*-примеси

нических терминов *запрещенной зоной*, то переход электронов невозможен, и данные вещества будут относиться к **диэлектрикам** (изоляторам). Обычно диэлектриками являются ковалентные соединения, ионные кристаллы и алмазоподобные неметаллические простые вещества, например трииодид фосфора PI_3, NaCl и сам алмаз, в отличие от которого графит — проводник.

Наконец, при наличии малого энергетического зазора (рис. 54, б) валентные электроны, приобретающие под внешним воздействием, например, теплового, светового облучения дополнительную энергию (возбуждаются, как в атоме, см. рис. 8), оказываются способными преодолевать запрещенную зону (происходит перескок валентных электронов в зону проводимости). В результате повышается электронная проводимость вещества, что используется в технике (например, в фотодиодах). Вещества, электронное строение которых характеризуется узкими запрещенными энергетическими зонами, называются **полупроводниками** *. К ним относятся, в первую очередь, кремний, германий, селен и теллур, а также некоторые соединения, например GaAs, InP, ZnTe.

Электронную проводимость можно создать или увеличить искусственным путем — введением примесных атомов других элементов в основное вещество. Этот процесс называется *легированием полупроводника*. Например, полупроводниковые свойства кремния (атом которого имеет 4 валентных электрона) можно улучшить введением в кристалл примесных атомов бора (3 валентных электрона) или фосфора (5 валентных электронов). Каждый атом P вводит в кристаллическую решетку кремния один избыточный валентный электрон, а каждый атом B как бы выводит один электрон. Недостаток одного электрона соответствует так называемой положительно заряженной «дырке». Это показано на рис. 55. «Дырки» ведут себя так, как если бы на их месте находились электроны, но положительно заряженные. Атомы фосфора обеспечивают дополнительную электронную проводимость, и в результате образуется полупроводник *n*-типа; атомы бора создают дырочную проводимость, характерную для полупроводника *p*-типа.

Избыточные электроны (например, за счет введения атомов фосфора) находятся на энергетическом уровне, который лежит несколько ниже зоны проводимости основного вещества (например, кремния) и называется *донорным уровнем* примеси (рис. 56, а). Ввиду малой ширины запрещенной зоны между донорным уровнем и зоной проводимости примесные электроны легко переходят в последнюю и улучшают свойства полупроводника *n*-типа.

---

* В физической литературе прошлых лет простые вещества с полупроводниковыми свойствами называли полуметаллами, или металлоидами. Сегодня эти названия считаются устаревшими.

При недостатке электронов, вызванном примесными атомами (например, бора), т. е. при возникновении положительных «дырок», образуется акцепторный уровень примеси (рис. 56, *б*). Этот уровень располагается несколько выше уровня валентной зоны основного вещества (например, кремния). Электроны основного вещества легко переходят на акцепторный уровень, а в валентной зоне появляются дополнительные положительные «дырки», которые заполняются другими электронами. Такое встречное движение «дырок» и электронов создает электрический ток в полупроводнике *p*-типа.

Путем легирования можно получать полупроводники с заранее заданными свойствами. Полупроводники широко применяются в электронных приборах, с помощью которых преобразуется и передается информация (ЭВМ, лазеры, фото- и термоэлектронные датчики и др.).

6.12. СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Химия комплексных соединений — один из обширных разделов неорганической химии. Начало изучению комплексных соединений положил швейцарский химик Вернер (1893 г.), который разработал основы координационной теории. Он выделял простые соединения, или соединения первого порядка, как образованные в соответствии со стехиометрической валентностью элементов, и комплексные соединения, или соединения высшего порядка, в которых атомы тех же элементов присоединяют большее число партнеров по связи (атомов или групп атомов). Четкой границы между комплексными и простыми соединениями нет.

Комплексное соединение состоит из разнозаряженных *внешней* и *внутренней сферы* (собственно комплекса); встречаются также нейтральные комплексы. Формулу комплекса записывают в квадратных скобках; в комплексе различают *центральный атом* (заряженный или нейтральный) и другие атомы или группы атомов (заряженные или нейтральные) — *лиганды*, которые связаны с центральным атомом ковалентно по донорно-акцепторному механизму (см. 6.8).

Если лиганд образует одну σ-связь с центральным атомом, то число таких лигандов равно координационному числу центрального атома (см. 6.14). Заряд всего комплекса определяется суммарным зарядом всех лигандов (если они — ионы) и зарядом центрального атома, выраженным степенью окисления соответствующего элемента (см. 6.13). О построении названий комплексных соединений см. Приложение 5.

Центральный атом может быть атомом неметалла или металла. **Комплексные соединения с центральными атомами неметаллов.** Такие комплексные соединения образуются из молекул простых соединений и дополнительных частиц лиганда.

Примеры.

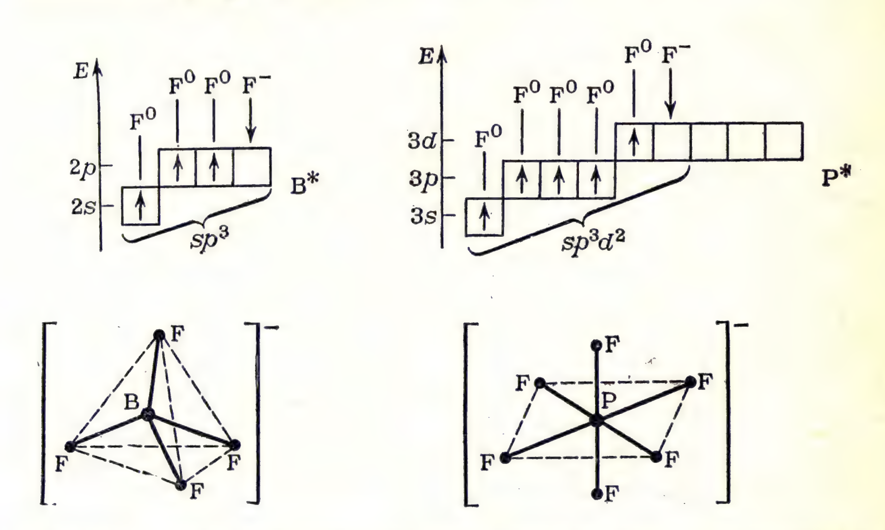
$BF_3 + F^- = [BF_4]^-$ (1) $PF_5 + F^- = [PF_6]^-$ (2)

Комплексные ионы $[BF_4]^-$ и $[PF_6]^-$ существуют в растворе и в узлах кристаллических решеток таких комплексных соединений, как

$K[BF_4]$ — тетрафтороборат (III) калия

$Na[PF_6]$ — гексафторофосфат (V) натрия

Орбитальная модель атома и метод валентных связей позволяют объяснить образование этих комплексов следующим образом. Атом бора $B(2s^2 2p^1)$ и атом фосфора $P(3s^2 3p^3)$ переходят в возбужденные состояния $B^*(2s^1 2p^2)$ и $P^*(3s^1 3p^3 3d^1)$ и формируют σ-связи по равноценному механизму с тремя и пятью атомами фтора $F(2s^2 2p^5)$. Полученные молекулы простых соединений BF_3 и PF_5 присоединяют по одному фторид-иону $F^-(2s^2 2p^6)$. Возникают комплексные ионы $[BF_4]^-$ и $[PF_6]^-$:



Ион $[BF_4]^-$ имеет тетраэдрическую форму, так как атом бора находится в sp^3-гибридизации, а ион $[PF_6]^-$ — октаэдрическую форму, так как атом фосфора находится в sp^3d^2-гибридизации (см. 6.4 и табл. 12). Образовавшиеся комплексные ионы устойчивее реакционноспособных исходных молекул BF_3 и PF_5, поскольку окружение атомов B^{III} и P^V в комплексах более симметрично (молекулам BF_3 и PF_5 отвечает тригональная тригонально-бипирамидальная геометрия). Все четыре связи B—F в комплексе $[BF_4]^-$ и все шесть связей P—F в комплексе $[PF_6]^-$ одинаковы.

Тот же вывод дает применение метода молекулярных орбиталей, который рассматривает все общие электронные пары — 4 пары в $[BF_4]^-$ и 6 пар в $[PF_6]^-$ как находящиеся на соответственно пятицентровых и семицентровых связывающих молекулярных орбиталях.

Комплексных соединений с центральными атомами неметаллов относительно немного.

Комплексные соединения с центральными атомами металлов. Такие соединения широко известны и распространены. Чаще всего внутренняя сфера в этих комплексных соединениях заряжена, т. е. представляет собой либо комплексный катион, либо комплексный анион. Вместе с какой-либо внешней сферой комплексные ионы образуют комплексные соли.

Как и в формулах простых солей, в формулах комплексных солей вначале (слева) записывают формулу катиона, а затем (справа) — формулу аниона.

Примеры.

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ — сульфат тетраамминмеди (II) (ср. $CuSO_4$)

$K_3[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрат (III) калия (ср. K_3PO_4).

В формуле комплекса символ центрального атома всегда стоит на первом (слева) месте, а формулы лигандов следуют за ним:

	Центральный атом	Лиганды
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	Cu^{II}	NH_3
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	Fe^{III}	CN^-

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме заряда (степени окисления) центрального атома и всех лигандов.

Большинство металлов, выступающих в качестве центрального атома в комплексах, относится к переходным металлам (элементам побочных групп), таким как

Железо	Медь	Цинк
Кобальт	Серебро	Кадмий
Никель	Золото	Ртуть
Платина		

В качестве лигандов в комплексах с центральными атомами металлов выступают либо нейтральные полярные частицы (молекулы), либо отрицательные ионы (анионы), в первую очередь такие, как

	Примеры
Вода H_2O (донорный атом O)	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$
Аммиак NH_3 (донорный атом N)	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
Хлорид-ион Cl^-; иодид-ион I^-	$[PtCl_4]^{2-}$, $[HgI_4]^{2-}$
Гидроксид-ион OH^- (донорный атом O)	$[Zn(OH)_4]^{2-}$
Цианид-ион CN^- (донорный атом C)	$[Ag(CN)_2]^-$

При электролитической диссоциации комплексных солей в водном растворе многие комплексные катионы или анионы сохраняют свой состав. Однако при определенных условиях (температура, pH раствора, другие реагенты) они могут разлагаться на составные части или образовывать новые комплексы.

Примеры.

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \xrightarrow{t} CuSO_4 + 4NH_3$$

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_3O^+ = [Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4NH_4^+$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + I^- + 2H_2O = AgI + 2NH_3 \cdot H_2O$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2CN^- + 2H_2O = [Ag(CN)_2]^- + 2NH_3 \cdot H_2O$$

$$[Al(OH)_4]^- + CO_2 = Al(OH)_3 + HCO_3^-$$

$$2[Co(NH_3)_6]^{2+} + H_2O_2 = 2[Co(HN_3)_6]^{3+} + 2OH^-$$

⟨Способы получения комплексных соединений весьма разнообразны; они зависят от свойств элементов, атомы которых являются центральными, и лигандов, а также от устойчивости комплексов.

Примеры.

$$NiSO_4 + 6H_2O = [Ni(H_2O)_6]^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$Co(OH)_2 + 6NH_3 \cdot H_2O = [Co(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^- + 6H_2O$$

$$HgCl_2 + 4I^- = [HgI_4]^{2-} + 2Cl^-$$

$$[Zn(H_2O)_4]^{2+} + 4OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-} + 4H_2O$$

$$4Ag + 8CN^- + 2H_2O + O_2 = 4[Ag(CN)_2]^- + 4OH^-$$ >

От комплексных соединений следует отличать *двойные соли*, которые в водном растворе диссоциируют на все виды ионов, входящих в их состав.

Примеры.

Квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O = K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-} + 12H_2O$

Карналлит $KMgCl_3 \cdot 6H_2O = K^+ + Mg^{2+} + 3Cl^- + 6H_2O$

Формирование химических связей в большинстве комплексов с центральным атомом металла происходит при электростатическом притяжении между положительно заряженными центральным атомом и ионными лигандами или нейтральными лигандами — полярными молекулами, которые ориентируются к центральному атому отрицательным концом диполя.

Пример. В соединении

$[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ — гидрат сульфата тетраакавамеди(II)

четыре молекулы воды в качестве лигандов связываются с атомами Cu^{II} в комплексный катион, а пятая молекула воды с помощью водородной связи (см. 6.9) присоединена к сульфат-иону.

Ковалентные связи в комплексах возникают при обобществлении неподеленных электронных пар донорных атомов лигандов; центральный атом выполняет функцию акцептора (см. 6.8), предоставляя свои атомные орбитали валентных подуровней. Особенно устойчивыми оказываются комплексы, в которых оказывается 4, 8, 12 или 16 связывающих электронов, что и соответствует распространенным координационным числам центральных атомов (2, 4, 6 и 8).

Пример. В гексацианоферрат(II)-ионе $[Fe(CN)_6]^{4-}$ у свободного центрального атома Fe^{II} остается $24e^-$ (из $26e^-$ нейтрального атома Fe); шесть лигандов CN^- за счет шести неподеленных пар электронов донорных атомов C предоставляют для образования шести σ-связей с центральным атомом $12e^-$. В комплексе атом Fe^{II} оказывается имеющим $24e^- + 12e^- = 36e^-$, т. е. он приобретает устойчивую электронную конфигурацию ближайшего последующего благородного газа — криптона Kr ($Z = 36$). По этой причине данный комплекс — пример очень устойчивых комплексов.

Таким образом, процесс образования химических связей в комплексах протекает через

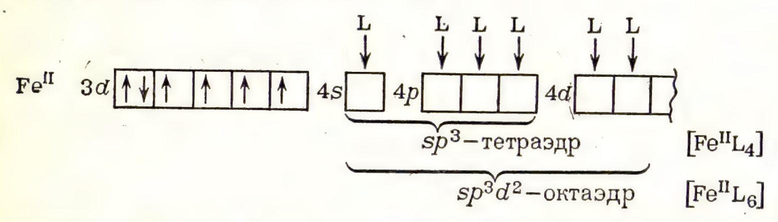
электростатическое взаимодействие ион-ион или ион-диполь

ковалентное связывание за счет взаимного перекрывания АО лигандов и центрального атома.

Оба подхода к объяснению устойчивости комплексов как образованием ионной связи, так и образованием ковалентной связи, равным образом применимы. Оба эти подхода приводят к одному выводу — химическая связь в комплексах имеет ту же полярно-ковалентную природу, что и в простых соединениях. Преобладание ионной составляющей в связи обеспечивает относительную подвижность лигандов; такие комплексы малоустойчивы. Высокая степень ковалентности обусловливает высокую прочность связей лигандов с центральным атомом и, как следствие, высокую устойчивость комплексов. Между обоими типами связывания (которые никогда не осуществляются в чистом виде) нет резкой границы, а степень ионности (или степень ковалентности) связей определяется химической природой центрального атома и лигандов.

Примеры образования комплексов с преимущественно электростатическим и с преимущественно ковалентным связыванием. В качестве центрального атома рассматривается железо в степени окисления (+II) и с координационным числом 4 или 6. Каждый лиганд (обозначение L) занимает вокруг центрального атома одно координационное место *.

Электронная конфигурация атома Fe^{II} может быть следующей (валентные подуровни условно показаны на одной горизонтали):



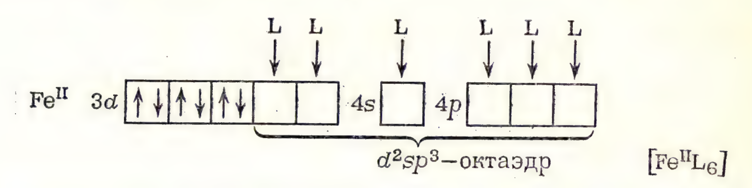
Нейтральный атом $Fe(3d^6 4s^2)$ при переходе в состояние $Fe^{II}(3d^6)$ теряет два внешних электрона ($4s^2$). В результате электростатического приближения четырех или шести лигандов образуются комплексы $[Fe^{II}L_4]$ или $[Fe^{II}L_6]$ со слабыми ковалентными связями. Геометрическая форма комплексов (см. табл. 12) будет либо тетраэдрической (sp^3-гибридизация), либо октаэдрической (sp^3d^2-гибридизация). Наличие четырех неспаренных электронов у атома Fe^{II} приводит к сильному отталкиванию лигандов и, следовательно, к сильно полярной ковалентной связи Fe—L.

Лиганды, которые не вызывают спаривания валентных электронов центрального атома, называются лигандами со *слабым* электростатическим полем; к ним относятся, например, F^-, Cl^-, I^- и (часто) H_2O. Такие комплексы, как $[FeCl_4]^{2-}$ или $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, называются *высокоспиновыми* (много неспаренных электронов), или *внешнеорбитальными* (от атома Fe^{II} в образовании связей принимают участие только атомные орбитали четвертого, внешнего энергетического уровня).

---

* Такие лиганды по современной терминологии называют *монодентатными*, например H_2O, NH_3 и CN^-; лиганды, занимающие 2, 3 и более координационных мест, называют би-, три- и вообще *полидентатными*, например этилендиамин $NH_2CH_2CH_2NH_2$ — бидентатный лиганд, так как его молекула имеет два донорных атома N. — *Прим. ред.*

Существуют лиганды и другого типа, которые вызывают спаривание валентных электронов центрального атома, поскольку обладают *сильным* электростатическим полем. Так, центральный атом Fe^{II} при приближении лигандов с сильным полем образует комплексы в такой электронной конфигурации:



Геометрическая форма комплексов $Fe^{II}L_6$ также октаэдрическая, но тип гибридизации иной — d^2sp^3. Отсутствие неспаренных электронов у атома Fe^{II} приводит к сильному притяжению лигандов, таких как CN^-. Комплексы с отсутствием неспаренных электронов типа $[Fe(CN)_6]^{4-}$ или комплексы с другими центральными атомами, имеющими малое число неспаренных электронов, называются *низкоспиновыми*, или *внутриорбитальными* (в образовании связей принимают участие орбитали внутреннего энергетического уровня, в данном примере — $3d$-АО железа).

Участие $(n-1)d$-АО или nd-АО металла в образовании связей с лигандами характерно, в первую очередь, для элементов побочных групп, хотя встречается и у элементов главных групп (см. выше sp^3d^2-гибридизации АО фосфора в комплексе $[PF_6]^-$).

6.13. ВАЛЕНТНОСТЬ И СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Термин валентность был введен в химию в 1853 г. английским химиком-органиком Франклендом для обоснования количественных соотношений атомов элементов в химических соединениях. Развитие учения о валентности в большой степени связано с открытием Д. И. Менделеевым Периодического закона (1869 г.). Им была установлена связь между валентностью элемента и его положением в Периодической системе, введено понятие о переменной валентности элементов в их соединениях с кислородом и водородом (см. 5.4). Учение о строении атомов и молекул способствовало разработке электронной теории валентности.

Стехиометрическая валентность. Для стехиометрических расчетов (см. 2.14), а также для составления химических формул и уравнений (см. 1.9 и 1.10) необходимо знание количественных соотношений атомов различных элементов, в которых они соединяются или реагируют. Такая информация передается стехиометрической валентностью (часто коротко называют валентность).

Стехиометрическая валентность элемента показывает, со сколькими атомами одновалентного элемента соединяется атом данного элемента.

Одновалентными считаются все элементы, атомы которых в двухэлементных соединениях всегда связаны с одним атомом другого элемента. Примером одновалентного элемента является водород Н. Поэтому считается, что стехиометрическая валентность элемента указывает на то, со сколькими атомами

водорода соединен один атом рассматриваемого элемента. Так, в HCl хлор — одновалентен, в H_2O кислород — двухвалентен, в NH_3 азот — трехвалентен.

Водородные соединения известны не для всех элементов, но почти все элементы образуют соединения с кислородом O. Кислород считается всегда стехиометрически *двухвалентным* и по составу кислородных соединений других элементов можно определить валентность этих элементов. Считают, что все оксиды можно получить формальным замещением атомов водорода в воде на атомы других элементов. Например, из сравнения формул H_2O и Na_2O или H_2O и CaO делают заключение об одновалентности натрия и двухвалентности кальция.

Таким образом,

стехиометрическая валентность элемента определяется числом атомов водорода, которое может быть присоединено или замещено одним атомом данного элемента.

Многие элементы проявляют несколько стехиометрических валентностей, т. е. они могут образовывать с некоторым другим элементом несколько соединений разного стехиометрического состава. Для описания таких соединений в их названиях необходимо либо указывать валентность этих элементов (римской цифрой без знака «+» или «—»), либо стехиометрический состав. Для соединений металлов предпочтителен первый способ, а для соединений неметаллов — второй.

Примеры.

Cu_2O — оксид меди(I), CuO — оксид меди(II)

SO_2 — диоксид серы, SO_3 — триоксид серы

Исходя из принципа, что в химическом двухэлементном соединении валентности элементов взаимно скомпенсированы, путем несложного арифметического расчета можно определить валентность одного элемента, если известен стехиометрический состав соединения и валентность другого элемента. Зная, что водород одновалентен (H^{I}), можно найти валентность остальных элементов в следующих соединениях:

$$Na^{I}H \quad Be^{II}H_2 \quad B_2^{III}H_6 \quad C^{IV}H_4 \quad N^{III}H_3 \quad H_2S^{II} \quad HCl^{I}$$

Аналогично, учитывая двухвалентность кислорода (O^{II}), определяют валентность остальных элементов в оксидах:

$$Na_2^{I}O \quad Be^{II}O \quad B_2^{III}O_3 \quad C^{IV}O_2 \quad N_2^{V}O_5 \quad S^{VI}O_3$$

$$Cl_2^{VII}O_7 \quad C^{II}O \quad N_2^{III}O_3 \quad S^{IV}O_2 \quad Cl_2^{I}O$$

Если известны стехиометрические валентности обоих элементов в соединениях, то можно составить их химические суммарные формулы (пример см. в 1.8). Следует учесть, что ни сама стехиометрическая валентность, ни суммарные формулы ничего не говорят о типе химической связи в соединениях и тем более о наличии или строении молекул.

Понятие о стехиометрической валентности было введено в химию до того, как стало известно строение атома. В настоящее время установлено, что это свойство элемента тесно связано с числом внешних электронов. Для многих

элементов максимальная стехиометрическая валентность вытекает из положения этих элементов в Периодической системе (см. 5.4).

Заряд ионов. Электрический заряд ионов (обозначаемый в формулах арабской цифрой с последующим знаком «+» или «—») определяет, в каком соотношении эти ионы находятся в кристаллической решетке ионного соединения.

Пример. В соответствии с зарядом катионов и анионов соединения, содержащие эти ионы, имеют следующий состав:

Ионы	Na^+	Ca^{2+}	Al^{3+}
F^-	NaF	CaF_2	AlF_3
O^{2-}	Na_2O	CaO	Al_2O_3
N^{3-}	Na_3N	Ca_3N_2	AlN
NO_3^-	$NaNO_3$	$Ca(NO_3)_2$	$Al(NO_3)_3$
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	$CaSO_4$	$Al_2(SO_4)_3$
PO_4^{3-}	Na_3PO_4	$Ca_3(PO_4)_2$	$AlPO_4$

В старой литературе заряд ионов именовали *ионной валентностью.*

Между зарядом одноэлементных ионов и числом валентных электронов нейтральных атомов элементов имеется непосредственная связь (см. 6.10):

положительный заряд иона равен числу электронов, отданных одним атомом элемента; отрицательный заряд иона равен числу электронов, принятых одним атомом элемента.

Пример. Записи Na^+, Ca^{2+} и Al^{3+} означают, что атомы этих элементов потеряли соответственно 1, 2 и $3e^-$, а записи F^-, O^{2-} и N^{3-} означают, что атомы этих элементов приобрели соответственно 1, 2 и $3e^-$.

Степень окисления элементов. Для определения состава молекулярных (SO_2, NH_3, CO_2, H_2SO_4, HNO_3, H_2CO_3 и др.) и ионных простых соединений (Na_2O, Na_2SO_4 и др.), а также комплексных соединений введено понятие о степени окисления элементов. При оценке степени окисления элементов соединения представляют расщепленными на одноатомные ионы независимо от типа связи между атомами (чисто ковалентная, полярная ковалентная, ионная).

Степень окисления элементов — это электрический заряд, который может нести атом элемента в соединении при условии, что все связи ионные.

Отсюда следует, что для одноатомных ионов значения их заряда и степени окисления элементов совпадают по числу и по знаку. Степень окисления элементов обозначают римской или арабской цифрой с предшествующим знаком «+» или «—»; для отличия от зарядов ионов предпочтительнее первый способ обозначения, т. е. римской цифрой со знаком (знак «+ »можно не указывать).

Примеры.

Степени окисления			Заряды ионов
$Na^{+I}Cl^{-I}$,	или	$Na^{I}Cl^{-}$	$Na^{+}Cl^{-}$
$Ca^{+II}S^{-II}$,	или	$Ca^{II}S^{-II}$	$Ca^{2+}S^{2-}$
$Al_2^{+III}O_3^{-II}$,	или	$Al_2^{III}O_3^{-II}$	$Al_2^{3+}O_3^{2-}$

Обычно степени окисления указывают в суммарных формулах ионных соединений, а ионные заряды — в формулах свободных ионов (существующих в газе, в растворе, в расплаве).

Степени окисления в молекулах. Для определения степени окисления элементов в соединениях, построенных из молекул, необходимо мысленно разделить молекулу на одноатомные ионы. При этом, учитывая полярность ковалентных связей (см. 6.7), общие электронные пары следует передать полностью атомам более электроотрицательного элемента, а при наличии чисто ковалентной связи электронные пары следует разделить пополам между двумя связанными атомами. Таким путем определяют электрический заряд каждого атома элемента в соединении, т. е. степень окисления элемента.

Примеры.

$H_2^{+I}O^{-II}$ $\quad$ $Cl_3^{+I}N^{-III}$ $\quad$ $H_2^{+I}S^{-II}$ $\quad$ $C^{-IV}H_4^{+I}$

$O^{+II}F_2^{-I}$ $\quad$ $N^{+III}F_3^{-I}$ $\quad$ $S^{+IV}O_2^{-II}$ $\quad$ $C^{+IV}O_2^{-II}$

:O==)C(==O:

H_2^0 H—H $\quad$ F_2^0 :F—F: $\quad$ N_2^0 :N≡N:

В большинстве соединений кислород как сильно электроотрицательный элемент обладает степенью окисления (—II), он оттягивает на себя обе общие пары электронов и, следовательно, приобретает на свой внешний энергетический уровень два лишних электрона (а всего $8e^-$ вместо $6e^-$ в нейтральном атоме). Однако в OF_2 степень окисления кислорода иная, а именно, равна (+II). В простых веществах (H_2, F_2, N_2) данный элемент имеет степень окисления, равную нулю.

В молекуле алгебраическая сумма степеней окисления элементов с учетом числа их атомов равна нулю.

Пример. В молекуле нитрида хлора Cl_3N общий заряд трех атомов хлора равен (+3), а заряд атома азота (—3), что в сумме дает 0.

Степени окисления в ионах. Для определения степеней окисления элементов в многоэлементных ионах, последние так же, как и молекулы, надо разделить на одноатомные ионы, используя выше приведенные указания.

Примеры.

$(S^{+VI}O_4^{-II})^{2-}$ $(S^{+IV}O_3^{-II})^{2-}$ $(N^{-III}H_4^{+I})^+$

В сульфат-ионе SO_4^{2-} атомы кислорода оттягивают на себя все электроны атома серы, который вместо $6e^-$ (в нейтральном атоме) не имеет их совсем в состоянии S^{VI}.

В многоэлементном ионе алгебраическая сумма степеней окисления элементов с учетом числа их атомов равна заряду иона.

Пример. В катионе аммония общий заряд четырех атомов водорода равен (+4), а заряд атома азота (—3), что дает в сумме (+1), т. е. заряд иона NH_4^+.

В комплексных ионах степень окисления центрального атома легко установить, вычитая из заряда всего иона общий заряд лигандов.

Примеры

$$[Al^{+III}(OH^-)_4]^-, \quad [Cu^{+II}(NH_3^0)_4]^{2+}, \quad [Fe^{+II}(CN^-)_6]^{4-}$$

Заряд комплекса $[Al(OH)_4]^-$ равен (—1) и общий заряд лигандов составляет (—4), отсюда (—1) — (—4) = +3, т. е. атом алюминия в этом комплексе находится в состоянии Al^{III}.

Оценка степеней окисления. Установление степеней окисления элементов по электронным формулам молекул и сложных ионов часто осложняется практическими трудностями составления самих электронных формул. Степень окисления элементов в большинстве соединений можно оценить арифметическим расчетом, если некоторым элементам заранее придать определенные значения степеней окисления.

При этом используются следующие правила:

а) элемент в простом веществе имеет нулевую степень окисления;

б) все металлы в соединениях имеют положительные степени окисления;

в) бор и кремний в соединениях имеют положительные степени окисления;

г) водород в соединениях имеет степень окисления (+I);

д) кислород в соединениях имеет степень окисления (—II);

е) фтор в соединениях имеет степень окисления (—I).

Эти правила, за исключением первого и последнего, имеют некоторые исключения. Так, степень окисления водорода в гидридах равна (—I), например в $Na^{+I}H^{-I}$; степень окисления кислорода в соединении OF_2 составляет (+II), а в соединении H_2O_2 — (—I).

Примеры определения степени окисления фосфора с учетом, что степень окисления водорода равна (+I), а кислорода (—II).

H_3PO_4	$3(+1) - 4(-2) = +5,$	P^{+V}
$H_2(PHO_3)$	$2(+1) + 1(+1) - 3(-2) = +3,$	P^{+III}
$H(PH_2O_2)$	$1(+1) + 2(+1) - 2(-2) = +1,$	P^{+I}

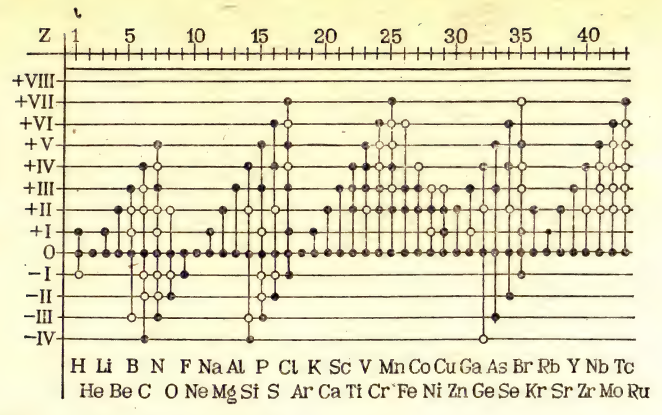


Рис. 57. Степени окисления элементов от водорода до урана. Черные кружки — наиболее распространенные значения; белые

Возможные степени окисления элементов от водорода ($Z = 1$) до урана ($Z = 92$) представлены на рис. 57.

В органической химии, как правило, степенями окисления углерода не оперируют, но если необходимо, то их оценивают по тем же правилам. При этом степень окисления углерода находят для каждого атома отдельно.

Примеры.

Метан $C^{-IV}H_4$

Этан $C^{-III}H_3—C^{-III}H_3$

Пропан $C^{-III}H_3—C^{-II}H_2—C^{-III}H_3$

Этанол $C^{-III}H_3—C^{-I}H_2OH$

Ацетальдегид $C^{-III}H_3—C^{+I}HO$

Уксусная кислота $C^{-III}H_3—C^{+III}OOH$

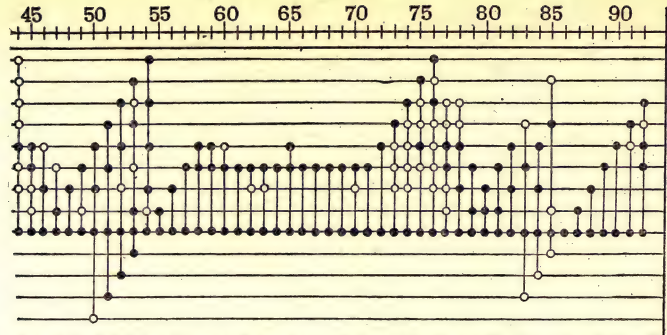
Наиболее важное применение степеней окисления элементов — это их использование при подборе стехиометрических коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях (см. 7.8). Отсюда само название — степень окисления.

Ковалентность атомов. В учении о строении атомов и молекул важнейшим теоретическим понятием является ковалентность атома* в молекуле.

Ковалентность атома — это число ковалентных связей, образуемых данным атомом.

По методу валентных связей, в котором все ковалентные связи рассматриваются как двухцентровые,

* В зарубежной литературе для этого понятия используется также термин *связность атома*; в советской химической литературе этот термин не применяется. — *Прим. ред.*



Rh Ag In Sb I Cs La Pr Pm Eu Tb Ho Tm Lu Ta Re Ir Au Tl Bi At Er Ac Pa
Pd Cd Sn Te Xe Ba Ce Nd Sm Gd Dy Er Yb Hf W Os Pt Hg Pb Po Rn Ra Th U

кружки — редкие значения степени окисления элемента

ковалентность атома — это число общих электронных пар, образуемых данным атомом.

Ковалентность атома — всегда целое число; для двухатомных частиц она равна кратности связи (см. 6.5).

П р и м е р ы. Из электронных формул таких молекул, как H_2, F_2 и N_2, следует, что атомы H и F — одновалентные, а атом N — трехвалентный. В соединениях H_2O и OF_2 атом O двухвалентный, атомы H и F — одновалентные. В соединениях Cl_3N и NH_4^+ атом N соответственно трех- и четырехвалентный, хотя степень окисления азота одна и та же N^{-III}. В органических соединениях CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 и других атом углерода четырехвалентен.

⟨Для многоатомных частиц типа SO_2, CO_2, SO_4^{2-}, SO_3^{2-} и C_6H_6, в которых π-связи предпочтительнее рассматривать как многоцентровые и делокализованные, подсчет числа общих электронных пар для отдельных атомов теряет свой смысл, а число валентностей ничего не говорит о ковалентности атомов. Условно считают, что в SO_2, CO_2, SO_3^{2-} и C_6H_6 атомы S и C — четырехвалентные, а в SO_4^{2-} атомы S — шестивалентные и относят ковалентность к степеням окисления этих атомов (без учета знака). Особенно наглядно это положение (проявляемые степени окисления элемента и ковалентность его атомов) можно проследить на примере кислородсодержащих кислот хлора:

$HCl^{+I}O$ $HCl^{+III}O_2$ $HCl^{+V}O_3$ $HCl^{+VII}O_4$

:Cl—O:(—H) H—O—Cl=O H—O—Cl(=O)=O H—O—Cl(=O)₃

В молекуле $HClO$, к которой только и применимо понятие о ковалентности (нет делокализованных π-связей), степень окисления хлора (Cl^{+I}) и ковалентность атома Cl (1) совпадают. Условно совпадают они и у кислот $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$: степень окисления хлора соответственно равна +III; +V; +VII, таким же числам (3; 5; 7) соответствуют общие электронные пары. Однако при переходе от молекул этих трех кислот к их анионам электронное окружение центрального атома хлора становится иным, и ковалентность связи атома хлора повышается:

$$(Cl^{+III}O_2)^- \qquad (Cl^{+V}O_3)^- \qquad (Cl^{+VII}O_4)^-$$

$$\left(:\ddot{O}=\ddot{Cl}:\atop \|\ \ddot{O}:\right)^- \qquad \left(:\ddot{O}=\ddot{Cl}=\ddot{O}: \atop \|\ \ddot{O}:\right)^- \qquad \left(\ddot{O}=Cl(=\ddot{O})_3\right)^-$$

В методе молекулярных орбиталей для частиц, состоящих из двух атомов, ковалентность атомов передается *порядком связи.*

Порядок связи в двухатомных частицах равен полуразности между числом связывающих и числом разрыхляющих электронов.

Примеры. В молекулах H_2 (см. рис. 25 и 48), F_2 (см. рис. 28 и 35) и HCl (см. рис. 30) порядок связи H—H, F—F и H—Cl равен 1, в молекуле O_2 (см. рис. 34 и 35) — 2, в молекулах N_2 (см. рис. 35) и CO (см. рис. 44) — 3.

Порядок связи (в отличие от кратности связи, см. 6.5) может быть и целочисленным, и дробным. Во всех предыдущих примерах суммарное число валентных электронов для двух атомов было четным, потому и порядок связи оказывается целым (1, 2 или 3). Однако в частице NO (энергетическая диаграмма которой аналогична диаграмме для CO, рис. 44, с заменой атома C на атом N, т. е. с добавлением на 2*p*-подуровень еще одного валентного электрона и на π^*-МО — одного электрона), порядок связи равен $(6—1)/2 = 2{,}5$. Для таких частиц с дробным порядком связи невозможно изобразить электронные формулы (также, как для молекулы O_2 из-за наличия в ней двух неспаренных электронов на π^*-МО, см. 6.4).⟩

Формальный заряд атома. Для уточнения предельных значений эффективного заряда на атомах в молекулах (см. 6.7) введено понятие о формальном заряде атома. Для оценки формального заряда принимают, что все связи в молекуле чисто ковалентные, общие электронные пары делят между связанными атомами и сравнивают число электронов связанного и свободного нейтрального атома.

Формальный заряд атома — это разность между числом валентных электронов у свободного нейтрального атома и у связанного атома при условии, что все его связи с другими атомами чисто ковалентные.

Формальный заряд обозначают арабской цифрой с предшествующим знаком «+» или «—». Сумма формальных зарядов всех атомов в молекуле равна нулю, а в многоатомном ионе — его реальному заряду.

Пример. В молекуле CO формальный заряд атомов равен $C^{-1}O^{+1}$; для сравнения даны оценка степени окисления элементов и значения эффективных зарядов на атомах $C^{+II}O^{-II}$; $C^{0,02-}O^{0,02+}$. В соответствии с теорией ковалентной связи формальный заряд, например, на атоме углерода изменяется

от (—1) при условии чисто ковалентной связи до (+2) при условии чисто ионной связи (степень окисления — это также условный, т. е. в определенном смысле формальный заряд). В действительности экспериментальное значение эффективного заряда на атоме углерода равно (—0,02), т. е. находится в пределах от (—1) до (+2).

Для большинства молекул оценка формальных зарядов приводит к нулевым значениям, например, $H^0Cl^0\,(H^{+I}Cl^{-I},\ H^{0,17+}Cl^{0,17-})$, $H_2^0S^0\,(H_2^{+I}S^{-II}$ $H_2^{0,1+}S^{0,2-})$ и $S^0Cl_2^0\,(S^{+II}Cl_2^{-I},\ S^{0,2+}Cl_2^{0,1-})$, в то время как в ионах атом хотя бы одного элемента формально заряжен, например в катионе аммония $(N^{+I}H_4^0)^+$ [ср. со степенями окисления $(N^{-III}H_4^{+I})^+$].

6.14. КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО

Для характеристики пространственного расположения атомов, ионов и молекул в кристаллических решетках и в комплексных соединениях применяется понятие «координационное число» (сокращенное обозначение КЧ).

Каждый из атомов или ионов в кристаллической решетке окружен (связан) с другими атомами или ионами.

Координационное число равно числу атомов или ионов, которые являются ближайшими соседями данного атома или иона в кристаллической решетке.

Примеры.

КЧ-4 — атомная кристаллическая решетка алмаза (см. рис. 23)
КЧ-6 — ионная кристаллическая решетка хлорида натрия (см. рис 50)
КЧ-8 — кубическая объемно центрированная решетка (см. рис. 51, *в*)
КЧ-12 — решетки с плотнейшей кубической и гексагональной упаковкой (см рис. 51, *а* и *б*)

В комплексных соединениях во внутренней сфере центральный атом окружен некоторым числом лигандов. Если каждый лиганд образует одну σ-связь с центральным атомом, то число этих (монодентатных) лигандов и число σ-связей совпадают.

Координационное число центрального атома в комплексе равно числу σ-связей с лигандами или числу монодентатных лигандов.

Координационные числа центральных атомов в комплексах всегда отвечают определенной геометрии таких комплексов:

КЧ-2 — *линейная* форма, примеры $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(CN)_2]^-$
КЧ-6 — *октаэдрическая* форма, примеры $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
КЧ-4 — две геометрические формы: чаще *тетраэдрическая* при sp^3-гибридизации, примеры $[Al(OH)_4]^-$, $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$, $[SbS_4]^{3-}$, $[CoCl_4]^{2-}$ и $[Ni(CO)_4]$, реже *плоскоквадратная* при dsp^2-гибридизации, примеры $[Au(CN)_4]^-$, $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ и $[PtCl_4]^{2-}$.

Координационное число как в кристаллической решетке, так и в комплексах определяется размерами частиц. Чем больше размеры центрального атома комплекса и чем меньше размеры лигандов, тем выше максимальное

значение КЧ. В некоторых комплексах так же, как и в кристаллических решетках, оно может достигать значений 8 и 12, например $[XeF_8]^{2-}$, $[Ba(H_2O)_8]^{2+}$ и $[Ce(NO_3)_6]^{3-}$ (каждый нитрато-лиганд бидентатный).

7. РЕАКЦИИ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

7.1. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ

В неорганической химии известно огромное число химических реакций, каждая из которых индивидуальна, поскольку в ней участвуют конкретные вещества с присущими им химическими свойствами. Вместе с тем химические реакции имеют много общих признаков, что позволяет их объединить в несколько типов. Важнейшими критериями, по которым проводят классификацию химических реакций являются

агрегатное состояние реагентов (реакции газовые, в растворе, твердофазные, между веществами в различных агрегатных состояниях);

вид реагирующих частиц (реакции молекулярные, ионные, радикальные);

вид переносимых частиц (реакции окислительно-восстановительные с переносом электронов, кислотно-основные с переносом протонов, образования и разрушения комплексов с переносом ионов и молекул, образования и разрушения ионных кристаллов);

вид источника энергии (реакции термохимические, фотохимические и электрохимические).

Возможны и другие способы классификации реакций. К основным типам химических реакций в неорганической химии относятся реакции ионные, окислительно-восстановительные, кислотно-основные и электрохимические.

Характерные основные признаки типов химических реакций заключаются в следующем.

Газовые реакции протекают между газообразными веществами, состоящими из молекул. Такие реакции характерны как для неорганической, так и для органической химии.

Реакции в растворе — наиболее распространенные химические процессы, причем реакции в водном растворе преобладают над реакциями в неводных растворах. Такие реакции протекают с участием ионов, в том числе и комплексных.

Твердофазные реакции в последнее время усиленно изучаются. Такие реакции лежат, например, в основе процесса отжига доменного чугуна (см. 27.4).

Ионные реакции наиболее типичны для неорганической химии (см. 7.6).

Молекулярные реакции имеют большее значение в органической химии; они встречаются и в неорганической химии, например, синтез аммиака (см. 15.3).

Радикальные реакции, наряду с молекулярными, более присущи органической химии (см. 28.6).

Окислительно-восстановительные (см. 7.7—7.9) и **кислотно-основные реакции** (см. 7.10—7.12). Сопровождаются переносом элементарных химических частиц — электрона и протона соответственно.

Реакции образования и разрушения комплексов и ионных кристаллов сопровождаются переносом химических частиц (ионов, молекул). Такие реакции характерны для неорганической химии. Образование комплексов происходит обычно в водном растворе путем координации лигандов (ионов, молекул) вокруг центрального атома (см. 6.4).

Пример.

Если в светло-голубой раствор сульфата меди(II), добавить бесцветный раствор гидрата аммиака, то протекает реакция

$$Cu^{2+} + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

и раствор становится вследствие этого темно-синим. При подкислении полученного раствора происходит разрушение комплекса

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_3O^+ = Cu^{2+} + 4NH_4^+ + 4H_2O$$

и раствор вновь принимает светло-голубую окраску, присущую ионам Cu^{2+} в водном растворе.

Разрушение кристаллической решетки может достигаться при плавлении вещества или растворении его в подходящем растворителе, чаще всего, в воде. Образование кристаллической решетки происходит в результате кристаллизации из расплава или раствора; реакция, протекающая в растворе носит название реакции осаждения (см. 7.6).

Термохимические реакции протекают при подводе энергии в форме теплоты, т. е. при нагревании; в широком смысле, это все те реакции, которые сопровождаются заметным экзотермическим или эндотермическим эффектом (см. разд. 3).

Фотохимические реакции происходят под воздействием световой энергии (или сопровождаются выделением световой энергии). Примерами фотохимических реакций, проходящих с поглощением световой энергии, являются фотосинтез в зеленых растениях (см. 14.3), присоединение хлора к бензолу с образованием гексахлорциклогексана (см. 37.1) и сульфохлорирование алканов при получении алкилсульфонатов (см. 35.2). Многие процессы горения протекают с выделением световой энергии.

Электрохимические реакции осуществляются под воздействием электрической энергии либо сами служат ее источником. Наряду с термохимическими реакциями они имеют большое промышленное значение и являются предметом особого раздела химии — электрохимии (см. разд. 8).

7.2. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Ионные реакции (см. 7.6), как следует из их названия, протекают при участии ионов, причем такие ионы должны быть более или менее подвижными. Ионные реакции не могут протекать между связанными ионами, которые находятся в узлах кристаллической решетки ионных соединений. Свободные, т. е. достаточно подвижные ионы, необходимые для проведения ионных реакций, появляются только в расплавах или в растворах вследствие *электролитической диссоциации* расплавленных или растворенных веществ.

Электролитическая диссоциация — это распад веществ в расплаве или в растворе на свободные составляющие их ионы.

Пример. Хлорид натрия в результате электролитической диссоциации и в расплаве, и в растворе образует катионы натрия и хлорид-ионы:

$$NaCl \rightleftharpoons Na^{+} + Cl^{-}$$

Соединения с преимущественно ионными связями, такие, как соли, в твердом состоянии представляют собой кристаллы, в узлах кристаллической решетки которых находятся связанные между собой ионы (см. 6.10). При нагревании ионных кристаллов (к которым относится и NaCl) энергия колебания ионов в узлах решетки возрастает до тех пор, пока не будут преодолены электростатические силы притяжения, обеспечивающие устойчивость ионной решетки. В результате кристаллическая решетка разрушается, вещество плавится (становится жидким), а высвобождающиеся ионы приобретают подвижность. Образующийся расплав проводит электрический ток, а свободные ионы могут участвовать в ионных реакциях.

Механизм процесса появления свободных ионов в растворе несколько иной, что обусловлено другой причиной разрыва связей в кристаллической решетке ионных соединений. Разрушение ионной решетки происходит под воздействием растворителя, например воды. Полярные молекулы воды (см. 6.7) настолько понижают силы электростатического притяжения между ионами в решетке, что ионы становятся свободными и переходят в раствор. Таким образом, процесс растворения в воде ионных веществ обязательно сопровождается распадом на составляющие их ионы. Получающиеся растворы также обладают электропроводимостью.

Теория электролитической диссоциации (называемая также *ионной теорией*) была создана в 1884—1887 гг. шведским химиком Аррениусом (см. еще 8.1). Эта классическая теория позволила объяснить как электропроводимость расплавов и растворов *, так и протекание химических реакций между расплавленными или растворенными веществами.

Распад на ионы возможен также для многих ковалентных веществ, таких как HCl (газ) или HNO_3 (жидкость). Эти вещества при растворении в

---

* Следует предостеречь читателя от распространенного ошибочного мнения, что электролитическая диссоциация ионных веществ в расплаве или в растворе есть результат действия электрического тока. Электролитическая диссоциация служит лишь предпосылкой для появления у расплава или раствора такого физического свойства как электропроводимость.

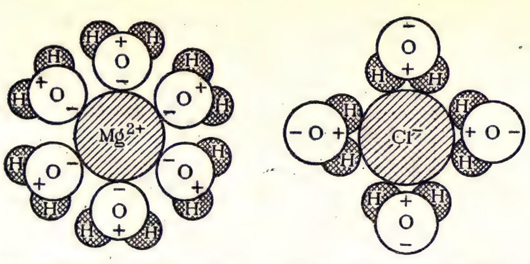


Рис. 58. Схематическое изображение гидратированных ионов — катиона магния Mg^{2+} и хлорид-иона Cl^-

воде, хотя они и построены из ионов, электролитически диссоциируют с разрывом ковалентной связи (H—Cl или H—O):

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-, \qquad HNO_3 \rightleftarrows H^+ + NO_3^-$$

Электролитическую диссоциацию веществ в растворе вызывает не только вода, но и неводные полярные растворители, такие как жидкий аммиак и жидкий диоксид серы. Однако именно для воды свойство ослаблять электростатическое притяжение между ионами в решетке выражено особенно ярко. (Мерой этого воздействия растворителя является его относительная диэлектрическая проницаемость, значение которой для воды весьма высоко.)

Свободные ионы, оказавшиеся в водном растворе вследствие электролитической диссоциации растворенного вещества, окружаются полярными молекулами воды: вокруг ионов в растворе появляется гидратная (а в случае других растворителей — сольватная) оболочка. Образование такой оболочки, основанной на электростатическом притяжении диполей воды к иону, называется *гидратацией** (по отношению к другим растворителям — *сольватацией*). Естественно, что вокруг положительных ионов молекулы воды ориентированы отрицательными концами диполей, а вокруг отрицательных ионов — положительными концами диполей (рис. 58).

Катионы и анионы. Если через раствор (или расплав), содержащий достаточно подвижные ионы, протекает постоянный электрический ток (при погружении в раствор двух электродов), то ионы приобретают определенным образом направленное движение; в отсутствие тока ионы перемещаются хаотично (рис. 59). Вследствие электростатических сил притяжения ионы перемещаются к тому электроду, который обладает противоположным им по знаку зарядом.

По названию электрода, к которому перемещаются ионы, строится название ионов. Положительно заряженные ионы движутся к катоду (электрод, связанный с отрицательным полюсом источника тока) и соответственно называются *катионами.* Отрицательно заряженные ионы движутся к аноду

---

* Большой вклад в развитие теории гидратации внесли русские ученые — Д. И. Менделеев, впервые развивший представление о взаимодействии растворенного вещества с растворителем, и И. А. Каблуков, высказавший идею о гидратации ионов. — *Прим. ред.*

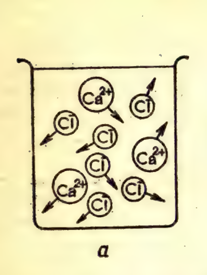
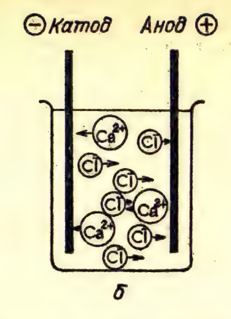



Рис. 59. Характер передвижения ионов в растворе:

а — хаотический (до подведения постоянного тока); *б* — направленный (после подведения постоянного тока)

(электрод, связанный с положительным полюсом источника тока) и соответственно называются *анионами.*

Катионы несут положительный заряд и перемещаются к отрицательно заряженному катоду; анионы несут отрицательный заряд и перемещаются к положительно заряженному аноду.

К распространенным катионам относятся: ионы металлов (Na^+, Ca^{2+} и Al^{3+} и др.); ион водорода H^+ (точнее, H_3O^+, см. 7.4), сложные ионы типа катиона аммония NH_4^+.

К распространенным анионам относятся все кислотные остатки (Cl^- SO_4^{2-} и NO_3^- и др.), гидроксид-ион OH^-.

В формулах неорганических соединений формулу катионов указывают слева, а формулу анионов справа.

Примеры.

$NaCl$ — хлорид натрия	H_2SO_4 — серная кислота
NH_4NO_3 — натрат аммония	$Ca(OH)_2$ — гидроксид кальция

В водном растворе все ионы гидратированы некоторым числом молекул воды, например, $Na^+ \cdot nH_2O$, $SO_4^{2-} \cdot mH_2O$, $H^+ \cdot hH_2O$, или $H_3O^+ \cdot (h-1)H_2O$. Чтобы не усложнять запись уравнений реакций с участием ионов в растворе, обычно гидратная оболочка не указывается (кроме особо оговоренных случаев); записи Na^+, SO_4^{2-}, H^+ (точнее, H_3O^+) отвечают формулам гидратированных ионов в водном растворе.

Электролиты и неэлектролиты. По способности веществ распадаться или не распадаться в расплаве или в растворе на катионы и анионы различают электролиты и неэлектролиты.

Электролиты — это вещества, которые подвергаются электролитической диссоциации, и вследствие чего их расплавы или растворы проводят электрический ток.

К электролитам принадлежат все соли, а также кислотные, основные и амфотерные гидроксиды.

Следует различать настоящие (истинные) и потенциальные электролиты.

Настоящие электролиты находятся в виде ионов уже в индивидуальном состоянии, т. е. до того, как они будут расплавлены или переведены в раствор. К настоящим электролитам относятся все типичные соли, например, $NaNO_3$, K_2SO_4 и $CaCl_2$, которые в твердом состоянии образуют ионную кристаллическую решетку.

Потенциальные электролиты в индивидуальном состоянии ионов не содержат, но образуют их при переходе вещества в раствор. К потенциальным

Таблица 14. Электрические свойства металлов и расплавов или растворов электролитов

Свойство	Для металла	Для расплава или раствора электролита
Носители электрического заряда	Электроны	Ионы
Проводимость	Очень хорошая	Незначительная
Изменение проводимости при повышении температуры	Уменьшается	Увеличивается
Изменение вещества при протекании электрического тока	Нет	Разлагается

электролитам относятся вещества, состоящие из молекул с сильно полярными ковалентными связями (см. 6.7). В водном растворе такие ковалентные связи под влиянием полярных молекул растворителя разрываются либо у всех молекул, либо у некоторой их части.

Пример. При растворении газообразного хлороводорода в воде сильно полярные ковалентные связи H—Cl разрываются, и образуются катионы водорода H^+ (точнее, в гидратированной форме H_3O^+) и хлорид-ионы:

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-; \qquad H^+ + H_2O = H_3O^+$$

Водный раствор хлороводорода из-за наличия катионов H^+ имеет кислотную реакцию, поэтому этот раствор называется хлороводородной кислотой.

Вещества, построенные из молекул с неполярными или слабо полярными ковалентными связями, в водном растворе не диссоциируют на ионы, а остаются в нем в виде гидратированных молекул. Их называют неэлектролитами.

Неэлектролиты — это вещества, которые не подвергаются электролитической диссоциации, и вследствие чего их расплавы или растворы не проводят электрический ток.

К неэлектролитам относится большая часть органических соединений, например диэтиловый эфир, бензол, глюкоза и крахмал (важнейшие исключения: органические кислоты и их соли, органические основания).

Между электрическими свойствами металлов (которые относят к проводникам 1-го рода) и расплавов или растворов электролитов (проводники 2-го рода) имеются существенные различия (табл. 14).

Уравнения электролитической диссоциации. Для составления уравнений ионных реакций, протекающих в растворе (см. 7.6), необходимо уметь записывать уравнения их диссоциации.

Для настоящих электролитов уравнение диссоциации отражает только факт перехода связанных ионов из узлов кристаллической решетки в свободные гидратированные ионы в растворе.

Пример. Гидроксид натрия диссоциирует в водном растворе в соответствии с уравнением:

$$NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^-$$

Гидроксид натрия практически полностью диссоциируют на ионы и в водном растворе * он находится исключительно в виде ионов Na^+ и OH^-.

Для потенциальных электролитов уравнение диссоциации отражает факт разрыва ковалентных связей в их молекулах. Если такой разрыв происходит полностью для всех растворенных молекул (которых, следовательно, в водном растворе нет), то уравнение диссоциации записывается аналогично уравнению диссоциации настоящих электролитов.

Пример. Растворенный хлороводород диссоциирует в соответствии со следующим уравнением:

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-; \qquad H^+ + H_2O = H_3O^+$$

Хлороводород диссоциирует на ионы практически полностью, так что в его водном растворе ** имеются только ионы $H^+(H_3O^+)$ и Cl^-.

В уравнениях диссоциации следует учитывать состав электролитов и указывать стехиометрические коэффициенты перед формулами ионов.

Пример.

$$Al_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$$

Эта запись означает, что одна формульная единица сульфата алюминия поставляет в водный раствор два катиона алюминия Al^{3+} и три сульфат-иона SO_4^{2-}.

7.3. СИЛА ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Степень диссоциации. Электролитическая диссоциация потенциальных электролитов представляет собой равновесный процесс (см. 9.1). Электролит может диссоциировать на ионы почти полностью или частично, что зависит от вида электролита и от концентрации его в растворе, а также от температуры раствора.

Одной из количественных характеристик неполной электролитической диссоциации потенциальных электролитов является степень распада молекул электролита на ионы в водном растворе, или *степень диссоциации* α, равная:

$$\alpha = N_{дисс}/N_0$$

где $N_{дисс}$ — число продиссоциированных молекул; N_0 — общее число молекул.

Степень диссоциации потенциального электролита — это частное от деления числа продиссоциированных молекул к общему числу молекул электролита, введенных в раствор.

⟨Поскольку число молекул вещества в растворе пропорционально его количеству (см. 2.5) и его молярной концентрации (см. 2.12), то можно

---

* Имеются в виду разбавленные ($\leqslant 0{,}1M$) растворы настоящих электролитов. В более концентрированных растворах присутствуют также квазимолекулярные *ионные пары* типа $(Na^+)(OH^-)$ и более сложные ассоциаты (тройники, квадруполи). — *Прим. ред.*

** Имеются в виду только разбавленные ($\leqslant 0{,}1M$) растворы. В более концентрированных растворах присутствуют также молекулы потенциальных электролитов, например HCl. — *Прим. ред.*

записать:

$$\alpha = n_{\text{дисс}}/n_0 = c_{\text{дисс}}/c_0$$

где $n_{\text{дисс}}$ и $c_{\text{дисс}}$ — соответственно количество и молярная концентрация растворенного вещества, подвергшегося электролитической диссоциации; n_0 и c_0 — количество и молярная концентрация вещества в растворе в момент его приготовления.〉

Для настоящих электролитов понятие о степени диссоциации их в разбавленных растворах не применимо, так как эти электролиты (построенные в индивидуальном состоянии из ионов) вообще не поставляют молекул в водный раствор. В старой химической литературе встречается утверждение, что степень диссоциации таких электролитов, как NaCl или K_2SO_4, равна единице, поскольку NaCl и K_2SO_4 считали молекулами.

Степень диссоциации потенциальных электролитов изменяется в пределах $0 < \alpha \leqslant 1$ (значение $\alpha = 0$ относится к неэлектролитам). Например, в 0,1*M* растворе степень диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH при 25 °C равна 0,013 (или 1,3 %), а степень диссоциации циановодорода $7 \cdot 10^{-5}$ (или 0,007 %).

Степень диссоциации обычно определяют по данным измерения электропроводности растворов, которая прямо пропорциональна концентрации свободно движущихся ионов. При этом получают не истинные α, а *кажущиеся* (или *эффективные*) значения. Они всегда меньше истинных значений α, так как ионы при движении к электродам сталкиваются и частично уменьшают свою подвижность, особенно при высокой их концентрации в растворе.

Пример. Истинное значение степени диссоциации HCl в разбавленном растворе равно 1, в 1 *M* растворе $\alpha = 0{,}78$ (78 %) при 18 °C, однако в этом растворе не содержится 22 % недиссоциированных молекул HCl.

Истинные значения степени диссоциации многих потенциальных электролитов могут быть рассчитаны из их значений констант диссоциации $K_{\text{д}}$ (см. 9.7).

Степень диссоциации возрастает при увеличении разбавления раствора.

Пример. Жидкая (чистая, или 100 %-ая) серная кислота H_2SO_4 практически не содержит ионов. По мере разбавления ее водой все в большей степени увеличивается диссоциация ее молекул и в разбавленном растворе достигается полная диссоциация ($\alpha = 1$):

$$H_2SO_4\,(\text{конц.}) \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$$

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$

$$H_2SO_4\,(\text{разб.}) = 2H^+ + SO_4^{2-}; \qquad H^+ + H_2O = H_3O^+$$

Практически это проявляется в том, как при разбавлении увеличивается реакционная способность серной кислоты по отношению к неблагородным металлам, например по усилению выделения газа при ее реакции с цинком.

Степень диссоциации возрастает при повышении температуры раствора. Увеличение кинетической энергии растворенных частиц способствует распаду молекул на ионы, что приводит к возрастанию степени диссоциации при нагревании растворов. Поэтому, а также в связи с увеличением подвижности ионов электропроводность растворов и расплавов электролитов, как правило, возрастает при повышении температуры.

Если необходимо сравнить степень диссоциации различных электролитов, то для этого следует брать их растворы с одинаковой молярностью и при одинаковой температуре.

Сильные и слабые электролиты. Сила потенциальных электролитов в водном растворе количественно определяется их степенью диссоциации при постоянной концентрации и температуре или по значениям констант диссоциации $K_д$ (см. 9.7). Различают сильные и слабые электролиты.

Потенциальные электролиты, которые в разбавленном водном растворе диссоциируют полностью, называются *сильными электролитами.*

Примеры: HCl, HNO_3 и H_2SO_4. Истинные значения степени диссоциации этих электролитов в растворе равны 1, а кажущиеся значения α изменяются в пределах от 50 до 100 %.

К сильным электролитам традиционно относят также все настоящие электролиты типа $NaOH$, $Ba(OH)_2$, K_2SO_4 и $Al(NO_3)_3$. В разбавленном водном растворе они полностью распадаются на ионы; кажущиеся значения степени диссоциации этих электролитов находятся в пределах от 70 до 100 %.

Потенциальные электролиты, которые в разбавленном водном растворе диссоциируют частично, называются *слабыми электролитами.*

Примеры: CH_3COOH, H_2CO_3, HCN и $NH_3 \cdot H_2O$. Значения степени диссоциации таких электролитов в растворе значительно меньше 1, или 100 %; так в 0,1 *М* растворе гидрата аммиака, где имеет место диссоциация

$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

степень диссоциации при 25 °С равна 0,013, или 1,3 %.

Не следует ставить в зависимость одно от другого силу электролита и его растворимость (см. 2.12). Утверждение, что чем выше растворимость электролита, тем он диссоциирует в большей степени — неверно! Между растворимостью вещества, т. е. его способностью в большей или меньшей мере растворяться в данном растворителе, и его силой как электролита нет прямой связи. Вещество может очень хорошо растворяться в воде и одновременно быть неэлектролитом, как, например, сахар. Вместе с тем мало растворимое в воде вещество может быть сильным электролитом, как например, гидроксид марганца(II). Растворимость этого вещества не превышает $3 \cdot 10^{-4}$ г в 100 г H_2O, однако все то количество его, которое растворилось в воде, подвергается полной электролитической диссоциации на катионы марганца(II) и гидроксид-ионы.

Активность электролита. Даже в растворах настоящих электролитов, построенных в индивидуальном состоянии из ионов, электропроводность никогда не соответствует полной диссоциации (кажущиеся значения $\alpha < 1$). Это обусловлено тем, что при значительном количестве катионов и анионов в растворе возникает электростатическое притяжение между ними и эффективная (т. е. экспериментально определяемая) концентрация этих ионов оказывается меньше, чем их истинная концентрация.

Таким образом, состав концентрированных растворов сильных электролитов следует характеризовать не аналитической концентрацией электролита, обусловленной методикой приготовления раствора, а так называемой действующей концентрацией, или *активностью* электролита.

Активность электролита a связана с его аналитической концентрацией в растворе c соотношением:

$$a = fc \quad \text{или} \quad f = a/c$$

где f — коэффициент активности, равный частному от деления действующей концентрации на аналитическую концентрацию, он всегда меньше 1 ($f < 1$).

В химической литературе активность и концентрацию иногда выражают в одних единицах, например моль/л, и тогда коэффициент активности не имеет особой единицы, однако чаще коэффициент активности выражают в л/моль, а для активности не используют особую единицу.

Коэффициент активности электролита возрастает при разбавлении раствора.

Примеры.

c, моль/л	Коэффициент активности растворов		
	NaCl	KOH	HNO_3
1	0,65	0,76	0,73
0,1	0,76	0,80	0,79
0,01	0,92	0,90	0,91

В очень разбавленных растворах значения активности и аналитической концентрации электролита достаточно близки. Поэтому для проведения не очень точных расчетов в первом приближении для разбавленных растворов можно использовать значения концентрации вместо значений активности.

7.4. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (pH)

В чистой воде в незначительной степени протекает электролитическая диссоциация (*автодиссоциация* воды):

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-; \qquad H^+ + H_2O = H_3O^+$$

По Бренстеду такая реакция называется *автопротолизом* воды:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Свободные ионы водорода H^+ не способны к существованию в водном растворе, они мгновенно гидратируются водой до катионов оксония H_3O^+. Однако для простоты записи часто используется обозначение H^+.

В 1 л чистой воды при 25 °С содержится $1 \cdot 10^{-7}$ моль катионов $H^+(H_3O^+)$ и $1 \cdot 10^{-7}$ моль анионов OH^-.

Между концентрациями ионов H^+ и OH^- как в чистой воде, так и в разбавленных водных растворах имеется следующая взаимосвязь:

$$c_{H^+}c_{OH^-} = \text{const} = f(T)$$

т. е.

при постоянной температуре произведение молярных концентраций ионов H^+ и OH^- в воде и разбавленных водных растворах постоянно.

В приведенном выражении с учетом равновесного характера автодиссоциации (автопротолиза) воды обычно записывают равновесные молярные

концентрации, обозначаемые формулой иона, заключенной в квадратные скобки:

$$[H^+][OH^-] = \text{const} = f(T)$$

Это произведение молярных концентраций ионов H^+ и OH^-, постоянное при заданной температуре, называется *ионным произведением воды* и обозначается $K_в$:

$$K_в = [H^+][OH^-] = f(T)$$

При 25 °С $K_в = 1 \cdot 10^{-7}$ (моль/л) $\times$ $1 \cdot 10^{-7}$ (моль/л) $= 1 \cdot 10^{-14}$ моль²/л². Точные значения ионного произведения воды при различных температурах составляют:

t, °С	0	18	25	30	50	60
$K_в \cdot 10^{14}$	0,1139	0,5702	1,008	1,469	5,474	9,614

В водных растворах электролитов молярные концентрации ионов H^+ и OH^- не обязательно равны $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л (как в чистой воде), однако их произведение при 25 °С всегда равно $1 \cdot 10^{-14}$. Следовательно, если задано значение $[H^+]$, то легко определить и $[OH^-]$.

В **кислых растворах** преобладают ионы H^+:

$$[H^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \quad \text{и} \quad [OH^-] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

В **щелочных растворах** преобладают ионы OH^-:

$$[H^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \quad \text{и} \quad [OH^-] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

По предложению датского физико-химика Серенсена вместо значений $[H^+]$ используют значения *водородного показателя* * pH.

Водородный показатель есть отрицательный десятичный логарифм числового значения молярной концентрации катионов водорода, выраженной в моль/л:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg[H_3O^+]$$

Таким образом, значение pH легко вычислить, если известна концентрация ионов H^+ (или H_3O^+).

Примеры. 1. В некотором кислом растворе значение $[H_3O^+]$ равно $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, следовательно

$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg(1 \cdot 10^{-5}) = 5$$

2. В некотором щелочном растворе значение $[H^+]$ равно $5 \cdot 10^{-8}$, следовательно

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(5 \cdot 10^{-8}) = 7{,}3.$$

Если по значению pH необходимо найти значение $[H_3O^+]$, то используют выражение:

$$[H^+] = [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

---

* Обозначение pH образовано из первых латинских букв слов «потенциал водорода», поскольку измерение pH проводят обычно потенциометрическим методом. — *Прим. ред.*

Примеры. 1. В некотором растворе pH = 6,25, следовательно

$$[H_3O^+] = 10^{-6,25} = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

2. В некотором растворе pH = 8,44, следовательно

$$[H^+] = 10^{-8,44} = 3,6 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Аналогично используется понятие о *гидроксильном показателе* pOH:

$$pOH = -\lg [OH^-]$$

Поскольку $K_в = [H^+][OH^-] = \text{const}$ при $T = \text{const}$, то

$$pH + pOH = -\lg K_в = f(T)$$

При 25 °С $pH + pOH = -\lg 1 \cdot 10^{-14} = 14$ или $pH = 14 - pOH$

Величина pH используется как мера кислотности, нейтральности или основности водных растворов:

кислотная среда отвечает pH < 7,

нейтральная среда отвечает pH = 7,

щелочная среда отвечает pH > 7.

На практике для оценки pH разбавленных водных растворов, в которых $[H_3O^+] \leqslant 0,1$ моль/л или $[OH^-] \leqslant 0,1$ моль/л, используется шкала pH от 1 до 13 (при значениях pH < 1 значения $[H_3O] > 0,1$ моль/л, а при значениях pH > 13 значения $[OH^-] > 0,1$ моль/л).

Пример. Требуется определить тип среды, если $[OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л:

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg [OH^-] = 14 + \lg (2,5 \cdot 10^{-4}) = 10,4$$

т. е. среда щелочная (pH > 7).

Значения pH растворов могут быть точно определены только электрохимическим путем. Для менее точной оценки pH используют кислотно-основные *индикаторы* — вещества, которые резко изменяют свою окраску в определенной области pH (табл. 15). Часто используются смеси индикаторов —

Таблица 15. Важнейшие кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Интервал pH перехода окраски	Изменение окраски
Ализариновый желтый	10,1—12,0	Желтая → красно-оранжевая
Тимолфталеин	9,3—10,5	Бесцветная → синяя
Фенолфталеин	8,2—10,0	Бесцветная → красная
Крезоловый красный	7,2—8,8	Желтая → пурпурная
Бромтимоловый синий	6,0—7,6	Желтая → синяя
Лакмус	5,0—8,0	Красная → синяя
Метиловый красный	4,4—6,2	Красная → желтая
Метиловый оранжевый	3,0—4,4	Красная → желтая
Метиловый желтый	2,9—4,0	Красная → желтая
Тропеолин 00	1,3—3,0	Красная → желтая
Тимоловый синий		
1-й переход	1,2—2,8	Красная → желтая
2-й переход	8,0—9,6	Желтая → синяя

универсальные индикаторы, которые способны многократно изменять окраску: определенному интервалу pH (иногда довольно узкому, до 0,2 единиц) отвечает характерная окраска, присущая одному из индикаторов в смеси.

7.5. ОСНОВАНИЯ, КИСЛОТЫ И СОЛИ В ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Основания. Название «основания» первоначально было отнесено к веществам, которые в реакциях с кислотами образуют соли. К основаниям принадлежат гидроксиды многих металлов.

Примеры.

$NaOH$ — гидроксид натрия (едкий натр)
KOH — гидроксид калия (едкое кали)
$Ca(OH)_2$ — гидроксид кальция (гашеная известь)
$NH_3 \cdot H_2O$ — гидрат аммиака

Водные растворы таких оснований, как $NaOH$, KOH и $Ba(OH)_2$, обладают сильнощелочными свойствами, поэтому эти вещества и некоторые другие называют *щелочами*.

С точки зрения теории электролитической диссоциации *

основания — это вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием анионов одного вида — гидроксид-ионов OH^-.

В общем виде уравнение электролитической диссоциации основания имеет вид:

Основание ⟶ Катион основания + Гидроксид-ион

Примеры.

$$NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^-$$

$$Ba(OH)_2 \rightleftarrows Ba^{2+} + 2OH^-$$

$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Гидроксиды металлов типа $NaOH$ и $Ba(OH)_2$, представляющие собой ионные кристаллы, являются сильными электролитами, а гидрат аммиака (ковалентное соединение) — это слабое основание.

Некоторые из щелочей аналогично диссоциируют и при плавлении:

$$KOH \rightleftarrows K^+ + OH^-$$

Большинство же основных гидроксидов разлагаются при нагревании на оксиды и воду еще до плавления.

Основания — гидроксиды металлов — могут быть получены при взаимодействии неблагородных металлов с водой или основных оксидов с водой.

Примеры.

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

---

* Другое, более современное толкование понятий о кислотах как донорах протонов и об основаниях как акцепторах протонов по Бренстеду приведено в 7.12.

Оксиды металлов, которые подобным путем образуют основания, раньше называли основными ангидридами.

Типичные свойства оснований по Аррениусу связаны с тем, что они поставляют в водный раствор гидроксид-ионы OH^-. На этом основано обнаружение щелочей с помощью индикаторов. Так, самый распространенный в лаборатории индикатор — лакмус окрашивается растворами щелочей в синий цвет.

Кислоты. Кислоты исторически получили такое название из-за кислого вкуса водных растворов таких веществ, как хлороводород или уксусная кислота.

С точки зрения теории электролитической диссоциации

кислоты — это вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием катионов одного вида — катионов водорода H^+.

В общем виде уравнение электролитической диссоциации кислоты имеет вид:

Кислота ⟶ Катион водорода + Анион кислотного остатка

Примеры.

$$H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{2-}$$

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

Таким образом, характеристической составной частью всех кислот является водород, способный диссоциировать в водном растворе *.

Первое определение кислот как класса неорганических соединений было дано немецким химиком Либихом в 1839 г.; это определение справедливо и сегодня:

кислота — это водородсодержащее соединение, водород которого может быть замещен на металл с образованием соли.

Пример.

$$Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2$$

Следует различать *кислородсодержащие кислоты* типа H_2SO_4 и HNO_3 и *бескислородные кислоты* типа HCl и H_2S.

Все кислоты являются потенциальными электролитами в водном растворе (см. 7.2). Действительно, кислоты в индивидуальном состоянии представляют собой молекулярные вещества. Под воздействием полярных молекул воды они отщепляют катионы водорода, которые мгновенно гидратируются водой и образуют катионы оксония H_3O^+, так как простые катионы водорода H^+, являющиеся по существу индивидуальными протонами p^+, не способны к существованию в водном растворе (подробнее см. 7.4). Среди кислот есть как сильные электролиты (H_2SO_4, HNO_3, HCl), так и слабые (H_2CO_3, H_2S).

Примеры потенциальных электролитов — кислот.

---

* Вскоре после открытия кислорода французский химик Лавуазье показал (1775 г.), что кислород является составной частью кислот; отсюда и происхождение названия этого элемента. Сегодня известно, что кислород входит в состав не всех кислот.

Хлороводород HCl — газ при комнатной температуре. При растворении в воде и электролитической диссоциации образует кислый раствор, называемый хлороводородной кислотой (при массовой доле 36 % эту кислоту называют соляной).

Серная кислота, в безводном (100 %-ом) состоянии при комнатной температуре — вязкая жидкость, которая практически не содержит ионов и поэтому не проводит электрический ток. При растворении кислоты в большом количестве воды протекает полная электролитическая диссоциация.

Кислородсодержащие кислоты могут быть получены взаимодействием кислотных оксидов с водой.

Примеры.

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3; \qquad SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Ранее такие оксиды неметаллов называли кислотными ангидридами. Многим неметаллам, ввиду многообразия их степеней окисления (см. 6.13), отвечает несколько кислородсодержащих кислот.

Пример. Для хлора известны:

$HClO_4$ — хлорная кислота; $HClO_2$ — хлористая кислота
$HClO_3$ — хлорноватая кислота; $HClO$ — хлорноватистая кислота

Металлы, которые проявляют несколько степеней окисления, также могут образовывать кислотные оксиды и кислоты.

Пример. Марганец в степени окисления (+II) образует основный оксид MnO и основание $Mn(OH)_2$, а в степени окисления (+VII) — кислотный оксид Mn_2O_7, который при взаимодействии с водой дает марганцовую кислоту:

$$Mn_2O_7 + H_2O = 2HMnO_4$$

Как правило, всем металлам в степенях окисления от (+V) до (+VII) отвечают кислотные оксиды и кислоты.

Многоосновные кислоты, содержащие в молекулах по два или несколько атомов водорода, способных замещаться на атомы металла, обычно являются слабыми электролитами и диссоциируют ступенчато, причем каждая следующая стадия протекает в значительно меньшей степени, чем предыдущая.

Примеры.

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$$

Типичные свойства кислот по Аррениусу связаны с тем, что они поставляют в водный раствор катионы водорода $H^+(H_3O^+)$. На этом основано обнаружение кислот с помощью индикаторов. Так, самый распространенный в лаборатории индикатор — лакмус окрашивается растворами кислот в красный цвет.

Соли. С точки зрения теории электролитической диссоциации

соли — это вещества, которые в водном растворе диссоциируют с образованием катионов основания и анионов кислотного остатка.

В общем виде уравнение электролитической диссоциации солей имеет вид:

Соль $\longrightarrow$ Катион основания + Анион кислотного остатка

П р и м е р ы.

$$BaCl_2 \rightleftarrows Ba^{2+} + 2Cl^-$$

$$K_2CO_3 \rightleftarrows 2K^+ + CO_3^{2-}$$

$$Cr_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-}$$

$$NH_4NO_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NO_3^-$$

Все соли — настоящие электролиты (см. 7.2); реакции их диссоциации необратимы.

Важнейший способ получения солей — взаимодействие оснований с кислотами (*реакции нейтрализации*):

Основание + Кислота = Соль + Вода

П р и м е р ы.

$$2KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + H_2CO_3 = CaCO_3 + 2H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + 2H_2CO_3 = Ca(HCO_3)_2 + 2H_2O$$

<При смешивании водных растворов сильных кислот и сильных оснований, содержащих равные эквивалентные количества реагентов, конечный раствор соли будет нейтральным (отсюда название этих реакций — «реакции нейтрализации»). Однако при протекании реакций с участием слабых оснований или кислот следует учитывать гидролиз образующихся солей, поэтому раствор уже не будет нейтральным (см. 7.6).

При смешивании водных растворов сильного основания и слабой кислоты, причем если кислота взята в избытке, образуются так называемые *кислые соли* [см. выше примеры реакции гидроксида кальция со слабой угольной кислотой H_2CO_3 с образованием кислой соли $Ca(HCO_3)_2$].>

Другие типичные способы получения солей:

Основный оксид + Кислота $\longrightarrow$ Соль + Вода (2)

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

Основание + Кислотный оксид $\longrightarrow$ Соль + Вода (3)

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Основный оксид + Кислотный оксид $\longrightarrow$ Соль (4)

$$2CaO + SiO_2 = Ca_2SiO_4$$

< Амфотерный оксид (или гидроксид) + Кислота (или Основание) $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ Соль + Вода (5)

$$ZnO + 2HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + H_2O$$

$$ZnO + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O$$

$$2Cr(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

$$Cr(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Cr(OH)_6]$$ >

Металл + Кислота = Соль + ... (6)

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

$$Zn + 2H_2SO_4 \text{ (конц.)} = ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Металл + Неметалл ⟶ Соль бескислородной кислоты (7)

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$

Многие примеры получения конкретных солей приведены в части Б «Неорганическая химия».

7.6. ИОННЫЕ РЕАКЦИИ

Ионные реакции — это химические процессы, которые протекают в растворе или в расплаве между свободными ионами. Для ионных реакций характерно, что они протекают очень быстро (практически моментально), так как в реакционной системе вещества содержатся в виде ионов, способных к реакции. В этом их отличие от реакций между молекулами, для осуществления которых необходимо обеспечить разрыв химических связей с последующим образованием новых связей. Поэтому молекулярные реакции протекают значительно медленнее, чем ионные.

Химические реакции, которые сопровождаются изменением степени окисления элементов,— это *окислительно-восстановительные реакции* (см. разд. 7.7). Реакции, которые протекают при сохранении степеней окисления элементов, называются *обменными.* В настоящем разделе рассматриваются обменные реакции, идущие при участии ионов.

Степень протекания обменных реакций с участием ионов в водном растворе зависит от того, в какой мере среди продуктов оказываются слабые электролиты, газы или малорастворимые вещества, выпадающие в осадок. В 1803 г. французский химик Бертолле сформулировал правило (*правило Бертолле*), согласно которому обменные ионные реакции протекают практически до конца, если продуктами реакции являются газы, осадки или неэлектролиты.

Уравнения ионных реакций. Реакции с участием электролитов (настоящих и потенциально сильных) записываются в виде системы двух уравнений — молекулярного и ионного. Для составления ионных уравнений необходимо знать уравнения электролитической диссоциации реагентов и продуктов (см. 7.2).

Как и в молекулярных уравнениях, в ионных уравнениях слева записывают формулы реагентов, а справа — формулы продуктов, указанные в виде отдельных ионов. Формулы слабых потенциальных электролитов, в том числе и воды, а также газообразных и твердых веществ (уходящих из водного раствора в виде газа или осадка) оставляют в молекулярном виде.

Пример. В обменной реакции в водном растворе, описываемой молекулярным уравнением

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_{2\,(г)} + H_2O$$

участвуют Na_2CO_3 (соль), HCl (кислота) и $NaCl$ (соль) — сильные электролиты (см. 7.3), H_2O — слабый электролит (см. 7.4) и CO_2 — газ, уходящий из сферы реакции.

Формулы всех сильных электролитов можно записать в виде сумм составляющих их ионов, тогда химическое уравнение принимает вид:

$$2Na^+ + CO_3^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- = 2Na^+ + 2\ Cl^- + CO_{2\,(г)} + H_2O$$

Такая запись представляет собой *полное ионное уравнение* реакции.

Очевидно, что ионы Na^+ и Cl^- не принимают непосредственного участия в реакции (число этих ионов одинаково слева и справа в уравнении), поэтому часто их формулы просто опускают и составляют *сокращенное ионное уравнение* реакции:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_{2\,(г)} + H_2O$$

<Сокращенные ионные уравнения выражают химическую сущность протекающих реакций между ионами (в данном примере — между карбонат-ионами и катионами водорода). Совокупная запись молекулярного и сокращенного ионного уравнения реакции наглядно отображает химизм реакции. Однако отдельно записанные сокращенные ионные уравнения отображают не одну реакцию, а множество подобных реакций. Так, указанное выше сокращенное ионное уравнение реакции между Na_2CO_3 и HCl означает, что так реагируют между собой не только карбонат натрия и хлороводородная кислота, но и любой другой хорошо растворимый (т. е. находящийся в водном растворе) карбонат и любая другая сильная кислота.

Примеры.

$$K_2CO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + CO_{2\,(г)} + H_2O$$

$$Cs_2CO_3 + 2HNO_3 = 2CsNO_3 + CO_{2\,(г)} + H_2O$$

Для карбонатов, мало растворимых в воде (как $CaCO_3$) ионное уравнение реакции будет иным.

Пример.

$$CaCO_{3\,(т)} + 2HCl = CaCl_2 + CO_{2\,(г)} + H_2O$$

$$CaCO_{3\,(т)} + 2H^+ = Ca^{2+} + CO_{2\,(г)} + H_2O$$

Аналогично записываются ионные реакции с образованием осадков.

Пример.

$$CaCl_2 + 2NaF = CaF_{2\,(т)} + 2NaCl$$

$$Ca^{2+} + 2F^- = CaF_{2\,(т)}$$

Ионное уравнение этой реакции относится не только к конкретным реагентам (хлориду кальция и фториду натрия), но и ко всем тем хорошо растворимым солям кальция и фторидам, которые в результате обменной реакции образуют нерастворимый фторид кальция:

$$Ca(NO_3)_2 + 2KF = CaF_{2\,(т)} + 2KNO_3$$

$$Ca(ClO_4)_2 + 2NH_4F = CaF_{2\,(т)} + 2NH_4ClO_4 >$$

Реакции нейтрализации

В соответствии с теорией электролитической диссоциации

реакция нейтрализации — это взаимодействие катионов водорода и гидроксид-ионов с образованием молекул воды.

В общем виде ионное уравнение реакции нейтрализации записывается так:

Катион водорода + Гидроксид-ион ⟶ Вода

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

С учетом, что катионы водорода находятся в водном растворе в виде ионов H_3O^+, уравнение реакции нейтрализации записывается в общем виде так:

Катион оксония + Гидроксид-ион ⟶ Вода

$$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$$

Реакции нейтрализации являются одновременно и реакциями солеобразования. В результате взаимодействия сильных оснований с сильными кислотами в водном растворе среда становится нейтральной (pH = 7, см. 7.4).

Примеры.

$$Ca(OH)_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Объяснение реакции нейтрализации в рамках более современной протонной теории Бренстеда дано в 7.12.

Гидролиз

Растворы солей, образованных катионами слабых оснований или анионами слабых кислот, показывают либо кислую реакцию ($pH < 7$), либо щелочную ($pH > 7$). В рамках ионной теории Аррениуса это объясняется протеканием реакций гидролиза. В общем случае гидролиз определяется как взаимодействие соли с водой:

Соль + Вода ⟶ Кислота + Основание

Гидролиз — это реакция, обратная нейтрализации:

$$\text{Кислота} + \text{Основание} \underset{\text{Гидролиз}}{\overset{\text{Нейтрализация}}{\rightleftarrows}} \text{Соль} + \text{Вода}$$

Возможность и характер протекания гидролиза определяется природой соли, т. е. природой кислоты и основания, из которых образована соль.

1. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются и их водные растворы нейтральные.

Пример.

$$2KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2O \qquad (pH = 7)$$

2. Водные растворы солей, образованных анионами слабых кислот и катионами сильных оснований, имеют щелочную реакцию.

Пример. Нитрит натрия $NaNO_2$ — соль сильного основания NaOH и слабой кислоты HNO_2 — диссоциирует в водном растворе на катионы натрия

и нитрит-ионы, а на последующей стадии нитрит-ионы обратимо реагируют с водой:

$$NaNO_2 = Na^+ + NO_2^-$$

$$NO_2^- + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + OH^- \qquad (pH > 7)$$

В результате гидролиза реакция раствора нитрита натрия щелочная $(pH > 7)$.

⟨Если соль образована анионами многоосновной слабой кислоты, то продуктом реакции гидролиза будет гидроанион — анион кислотного остатка, содержащий водород.

П р и м е р. Гидролиз карбоната натрия описывается следующими двумя стадиями:

$$Na_2CO_3 = 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^- \qquad (pH > 7)$$

Следует обратить внимание на распространенную ошибку при составлении уравнения реакций гидролиза. Нельзя в уравнении гидролиза использовать более, чем одну молекулу воды — это неправильно! Сравните:

П р а в и л ь н о $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$

Н е п р а в и л ь н о $CO_3^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + 2OH^-$

Последняя запись неверна потому, что накопление в растворе гидроксид-ионов OH^- обязательно приведет к обратной реакции — частичной нейтрализации угольной кислоты:

$$H_2CO_3 + OH^- = HCO_3^- + H_2O$$

Поэтому действительным продуктом гидролиза растворимых карбонатов (Na_2CO_3, K_2CO_3) является гидрокарбонат-ион HCO_3^-, а не угольная кислота. Правильность этого утверждения доказывает отсутствие выделения диоксида углерода из растворов карбонатов. Если бы гидролиз протекал до образования больших количеств угольной кислоты, то вследствие ее неустойчивости при большой концентрации в растворе обязательно наблюдалось бы выделение газа:

$$H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$$ >

3. Водные растворы солей, образованных катионами слабых оснований и анионами сильных кислот, имеют кислую реакцию.

П р и м е р. Нитрат аммония NH_4NO_3 — соль слабого основания (гидрата аммиака) $NH_3 \cdot H_2O$ и сильной азотной кислоты HNO_3 — диссоциирует в водном растворе на катионы аммония и нитрат-ионы, на последующей стадии катионы аммония обратимо реагируют с водой:

$$NH_4NO_3 = NH_4^+ + NO_3^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+; \qquad H^+ + H_2O = H_3O^+ \qquad (pH < 7)$$

В результате гидролиза раствор нитрата аммония показывает кислую реакцию $(pH < 7)$.

⟨Если соль образована катионами многоосновных оснований, то продуктом гидролиза будет гидроксокатион основания.

Пример. Гидролиз сульфата железа(II) протекает по следующим двум стадиям:

$$FeSO_4 = Fe^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$Fe^{2+} + H_2O = FeOH^+ + H^+; \qquad H^+ + H_2O = H_3O^+ \qquad (pH < 7)$$

Распространенной ошибкой при составлении уравнений гидролиза таких солей является использование более, чем одной молекулы воды. Сравните:

Правильно $Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+$

Неправильно $Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2H^+$

Последняя запись неверна потому, что накопление в растворе катионов $H^+(H_3O^+)$ обязательно приведет к обратной реакции — частичной нейтрализации гидроксида железа(II):

$$Fe(OH)_2 + H^+ = FeOH^+ + H_2O$$

Поэтому действительным продуктом гидролиза растворимых солей железа(II) типа $FeCl_2$, $Fe(NO_3)_2$ и $FeSO_4$ является катион гидроксожелеза(II), а не гидроксид железа(II). Правильность этого утверждения доказывает отсутствие осадка $Fe(OH)_2$ в растворах солей железа(II). Если бы гидролиз протекал до образования больших количеств гидроксида железа(II), то вследствие его малой растворимости ($\approx 5 \cdot 10^{-5}$ г в 100 г H_2O) обязательно наблюдалось бы выпадение осадка.>

4. Для хорошо растворимых солей, образованных анионами слабой кислоты и катионами слабого основания, реакция растворов зависит от степени протекания обратимых стадий взаимодействия с водой.

Примеры. 1. Гидролиз нитрита аммония протекает по следующим стадиям:

$$NH_4NO_2 = NH_4^+ + NO_2^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+; \qquad H^+ + H_2O = H_3O^+$$

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + OH^-$$

Известно, что гидролиз катионов аммония протекает полнее, следовательно, больше образуется катионов H^+ (по сравнению с анионами OH^-), поэтому раствор будет слабокислотным ($pH < 7$).

2. Гидролиз ацетата аммония протекает по следующим стадиям:

$$NH_4CH_3COO = NH_4^+ + CH_3COO^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+; \qquad H^+ + H_2O = H_3O^+$$

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

Степень протекания обеих обратимых реакций одинаковая, поэтому раствор ацетата аммония нейтральный ($pH \approx 7$).

3. Раствор цианида аммония имеет сильнощелочную реакцию ($pH > 7$) вследствие большей степени протекания второй из обратимых реакций гидролиза:

$$NH_4CN = NH_4^+ + CN^-$$

$$NH_4^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+; \qquad H^+ + H_2O = H_3O^+$$

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

⟨В водных растворах кислых солей протекают одновременно, но в разной степени две обратимые реакции — диссоциация гидроаниона и его гидролиз, что и определяет реакцию раствора.

Примеры. Водный раствор гидросульфита натрия $NaHSO_3$ имеет кислую реакцию ($pH < 7$):

$$NaHSO_3 = Na^+ + HSO_3^-$$

$$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-}; \qquad H^+ + H_2O = H_3O^+$$

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftarrows SO_2 \cdot H_2O + OH^-$$

2. Водный раствор гидроортофосфата натрия Na_2HPO_4 имеет щелочную реакцию ($pH > 7$):

$$Na_2HPO_4 = 2Na^+ + HPO_4^{2-}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}; \qquad H^+ + H_2O = H_3O^+$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + OH^-$$

Поэтому название «кислые соли» не должно вводить в заблуждение, что реакция растворов таких солей всегда кислая.⟩

Обратимая реакция гидролиза соли протекает тем полнее, чем более слабыми являются образующие соль кислота или (и) основание. Так, из основания и кислоты, образующих цианид аммония NH_4CN, более слабым электролитом является циановодород, чем гидрат аммиака. Поскольку реакция раствора обеспечивается относительно более сильным электролитом, то раствор цианида аммония должен быть щелочным.

Обобщая все высказанное, можно утверждать, что

если соль образована более сильной кислотой (по сравнению с силой основания), то раствор соли будет кислым;

если соль образована более сильным основанием (по сравнению с силой кислоты), то раствор соли будет щелочным.

Таким образом, сила кислот и оснований, образующих соль, должна рассматриваться во взаимосвязи (табл. 16).

В рамках ионной теории Аррениуса механизм протекания гидролиза можно объяснить следующим образом. Вода подвергается, хотя и в очень

Таблица 16. Реакция водных растворов солей

Образующие соль		Реакция	pH
кислота	основание		
Сильная	Сильное	Нейтральная	7
Сильная	Слабое	Кислая	< 7
Слабая	Сильное	Щелочная	> 7
Слабая	Слабое		
сильнее основания		Кислая	< 7
	сильнее кислоты	Щелочная	> 7
одинаково слабые		Практически нейтральная	≈ 7

незначительной степени, автодиссоциации (см. 7.4):

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Если в воду (при растворении солей и их полной диссоциации) вводятся анионы, которые могут образовать с катионами водорода малодиссоциирующие молекулы или ионы, то некоторое количество ионов H^+ оказывается связанным, а равное количество ионов OH^- остается свободным, обусловливая щелочную реакцию раствора (см. ниже первый пример). Наоборот, если катионы соли связывают некоторое количество ионов OH^-, то равное количество ионов H^+ остается свободным, обусловливая кислую среду раствора этой соли (см. ниже второй пример).

Примеры. 1. Раствор сульфида натрия имеет щелочную среду, так как

$$Na_2S = 2Na^+ + S^{2-}; \qquad H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

$$H^+ + S^{2-} \rightleftarrows HS^-$$

2. Раствор нитрата железа имеет кислую реакцию, так как

$$Fe(NO_3)_3 = Fe^{3+} + 3NO_3^-; \qquad H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

$$Fe^{3+} + OH^- \rightleftarrows FeOH^{2+}$$

Более современное объяснение механизма гидролиза солей в рамках протонной теории Бренстеда см. 7.12.

Реакции осаждения

Электролиты (кислоты, основания, соли) обладают различной растворимостью в воде. При смешивании растворов двух хорошо растворимых электролитов возможно образование малорастворимых веществ, выпадающих из раствора в виде осадка.

Реакции осаждения — ионные реакции, протекающие с образованием малорастворимых веществ.

Чем ниже растворимость образующегося вещества, тем меньше свободных ионов этого вещества остается в растворе, а значит, в большей степени реакция приближается к необратимой.

Пример.

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl_{(т)} + NaNO_3$$

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl_{(т)}$$

Растворимость хлорида серебра(I) составляет всего $\approx 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Следовательно, после смешивания, например $0{,}01M$ растворов нитрата серебра(I) и хлорида натрия, в конечном растворе остаточная концентрация ионов Ag^+ и Cl^- чрезвычайно низкая, поскольку основное количество этих ионов переходит в осадок AgCl.

Хлорид серебра(I) AgCl можно получить также из других хорошо растворимых реагентов:

$$2AgClO_4 + BaCl_2 = 2AgCl_{(т)} + Ba(ClO_4)_2$$

$$AgNO_3 + HCl = AgCl_{(т)} + HCl$$

Таблица 17. Растворимость неорганических веществ в воде при комнатной температуре

Ионы	Br^-	CH_3COO^-	CN^-	CO_3^{2-}	Cl^-	F^-	I^-	NO_3^-	OH^-	PO_4^{3-}	S^{2-}	SO_4^{2-}
Ag^+	н	м	н	н	н	р	н	р	—	н	н	м
Al^{3+}	р	+	?	—	р	м	р	р	н	н	+	р
Ba^{2+}	р	р	р	н	р	м	р	р	р	н	р	н
Ca^{2+}	р	р	р	н	р	н	р	р	м	н	р	м
Cd^{2+}	р	р	м	н*	р	р	р	р	н	н	н	р
Co^{2+}	р	р	н	н*	р	р	р	р	н	н	н	р
Cr^{3+}	р	+	н	—	р	м	н	р	н	н	н*	р
Cu^{2+}	р	р	н	н*	р	р	—	р	н	н	н	р
Fe^{2+}	р	р	н	н	р	м	р	р	н	н	н	р
Fe^{3+}	р	—	н	—	р	н	—	р	н	н	+	р
H^+	р	∞	∞	м	р	р	р	∞	∞	р	м	∞
Hg^{2+}	м	р	р	—	р	+	н	+	—	н	н	+
K^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Li^+	р	р	р	р	р	н	р	р	р	м	р	р
Mg^{2+}	р	р	р	м	р	м	р	р	н	н	н	р
Mn^{2+}	р	р	н	н*	р	р	р	р	н	н	н	р
NH_4^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	—	р
Na^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Ni^{2+}	р	р	н	н*	р	р	р	р	н	н	н	р
Pb^{2+}	м	р	н	н*	м	м	м	р	н	н	н	н
Sn^{2+}	+	+	—	—	+	р	м	+	н	н	н	+
Sr^{2+}	р	р	р	н	р	н	р	р	м	н	р	н
Zn^{2+}	р	р	н	н*	р	м	р	р	н	н	н	р

Обозначения: р — хорошо растворимый (> 0,1 моль/л); м — малорастворимый (0,1–0,001 моль/л); н — практически нерастворимый (< 0,001 моль/л); ∞ — неограниченно растворимый; «+» — полностью реагирует с водой; * — осадок из раствора не образуется; «—» — вещество не существует; ? — данные по растворимости отсутствуют.

При выборе реагентов следует учитывать, что и второй продукт реакции может оказаться нерастворимым, как, например:

$$2AgF + CaCl_2 = 2AgCl_{(т)} + CaF_{2(т)}$$

$$2Ag^+ + 2F^- + Ca^{2+} + 2Cl^- = 2AgCl_{(т)} + CaF_{2(т)}$$

(полное ионное уравнение этой реакции сокращению не поддается).

В аналитической химии образование осадка AgCl часто используется для обнаружения как катионов серебра(I), так и хлорид-ионов. При анализе раствора на присутствие катионов Ag^+ к нему добавляют несколько капель разбавленного раствора HCl или NaCl; если раствор испытывают на присутствие ионов Cl^-, то к нему добавляют несколько капель разбавленного раствора $AgNO_3$.

Другой, очень распространенной качественной реакцией в аналитической химии является образование практически нерастворимого сульфата бария $BaSO_4$ (его растворимость в воде также мала, как и растворимость AgCl). Сокращенное ионное уравнение этой реакции таково:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_{4\,(т)}$$

Ее можно использовать для обнаружения в растворе как катионов бария, так и сульфат-ионов.

<Подбор реагентов для реакций осаждения очень удобно проводить с помощью данных табл. 17, в которой в качественной форме представлена растворимость неорганических веществ.

П р и м е р. Требуется получить осадок практически нерастворимого сульфата стронция $SrSO_4$. Вначале подбирают исходную растворимую соль стронция, например иодид стронция SrI_2. Затем подбирают растворимый сульфат металла с тем расчетом, чтобы его иодид был растворимым в воде; такой солью может служить сульфат калия K_2SO_4. Проводят реакцию, сливая разбавленные растворы выбранных реагентов:

$$SrI_2 + K_2SO_4 = SrSO_{4\,(т)} + 2KI$$

$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} = SrSO_{4\,(т)}$$

Вместо K_2SO_4 можно взять и другие сульфаты, такие как Na_2SO_4 и $MgSO_4$, но нельзя использовать сульфат хрома(III), так как иодид хрома(III) нерастворим в воде и при проведении реакции в осадке окажутся сразу оба продукта:

$$3SrI_2 + Cr_2(SO_4)_3 = 3SrSO_{4\,(т)} + 2CrI_{3\,(т)}$$

$$3Sr^{2+} + 6I^- + 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} = 3SrSO_{4\,(т)} + 2CrI_{3\,(т)}$$>

Количественные расчеты, проводимые в аналитической химии с использованием реакций осаждения, описаны в 9.8.

7.7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

После открытия элемента кислород, ученым, в первую очередь французскому химику Лавуазье, удалось выяснить, что горение есть реакция соединения с кислородом. В соответствии с латинским наименованием кислорода (оксигениум) реакции соединения с кислородом были названы *окислением.*

Окисление есть реакция присоединения атома кислорода к атомам других элементов.

П р и м е р ы.

$$2Mg + O_2 = 2MgO$$

$$S + O_2 = SO_2$$

При окислении простых веществ большинства химических элементов образуются оксиды. *Оксиды* — это бинарные соединения элементов с кислородом.

⟨П р и м е р ы о к с и д о в.

MgO — оксид магния	H_2O — вода (оксид водорода)
FeO — оксид железа(II)	SO_2 — диоксид серы
Fe_2O_3 — оксид железа(III)	SO_3 — триоксид серы
Al_2O_3 — оксид алюминия	N_2O_5 — пентаоксид диазота

Лишь один химический элемент — фтор, соединяясь с кислородом, образует не оксид, а фторид OF_2 — дифторид кислорода, что следует из знака степеней окисления; $O^{+II}F_2^{-I}$ — дифторид кислорода, а не оксид дифтора. В оксидах кислород имеет отрицательную степень окисления.⟩

Кроме самого кислорода (в виде атомов O, молекул O_2 и O_3) издавна известно окислительное действие многих кислородсодержащих сложных ве-

ществ, которые легко отщепляют кислород при нагревании. Такие соединения называются *окислителями.*

Примеры окислителей.

H_2O_2 — пероксид водорода
HgO — оксид ртути(II)
$KClO_3$ — хлорат калия
$KMnO_4$ — перманганат калия

Обратный процесс полного или частичного отнятия кислорода от веществ называется *восстановлением.* При восстановлении оксида элемент, соединенный с кислородом, меняет свое состояние — образует простое вещество, т. е. *восстанавливается.*

Восстановление — это отнятие атомов кислорода от молекул оксидов или других сложных веществ.

Из этого следует, что

восстановление — процесс, обратный окислению.

Примеры.

$$2HgO = 2Hg + O_2$$

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

Реакции разложения веществ с отщеплением кислорода протекают обычно при нагревании.

Для проведения восстановления в большинстве случаев к окислителю необходимо добавлять другое вещество — *восстановитель,* которое в данной реакции присоединяет кислород или увеличивает свое содержание кислорода, т. е. *окисляется.*

Примеры восстановителей:

C — углерод
CO — монооксид углерода
H_2 — водород
Al — алюминий

При участии восстановителей протекают, например, следующие технологические процессы:

а) получение железа в доменной печи

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$$

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

б) алюмотермическая сварка

$$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe$$

Такие реакции осуществляются только при высоких температурах.

Реакции окисления и восстановления всегда протекают как единый процесс, называемый *окислительно-восстановительной реакцией;* при этом окислитель восстанавливается, восстановитель окисляется.

В следующей окислительно-восстановительной реакции

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

окислитель CuO восстанавливается до Cu, а восстановитель H_2 окисляется до H_2O.

<Окислительно-восстановительные свойства веществ связаны с положением элементов в Периодической системе Д. И. Менделеева. Простые вещества — неметаллы (F_2, Cl_2, O_2) обладают большими окислительными свойствами, а простые вещества —

металлы (Na, Al, Zn) имеют высокие восстановительные свойства. В пределах каждой группы Периодической системы элемент с большим порядковым номером (в свободном виде и в соединениях) будет проявлять и более высокие восстановительные свойства, а элемент с меньшим порядковым номером — более высокие окислительные свойства. Так, Cl_2 (элемент VIIA-группы) — более сильный окислитель и более слабый восстановитель, чем I_2, а KNO_2 (азот — элемент VA-группы) — более сильный окислитель и более слабый восстановитель, чем H_3AsO_3. Соединения, содержащие атомы элементов в низкой степени окисления, будут восстановителями, например, NH_3 — восстановитель за счет азота(—III), H_2S — за счет серы(—II), KI — за счет иода(—I). Наоборот, соединения, включающие атомы элементов в высокой степени окисления, будут окислителями, так, HNO_3 — окислитель за счет азота(V), $KMnO_4$ — за счет марганца(VII), $K_2Cr_2O_7$ — за счет хрома(VI).>

Окисление-восстановление как перенос электронов. В соответствии с теорией электронного строения атома окисление и восстановление легко интерпретируются как процессы отдачи и приема электронов. В окислительно-восстановительных реакциях электроны не уходят из сферы реакции, а переносятся от восстановителя к окислителю. Если одни атомы теряют электроны, то другие атомы их приобретают в ходе протекания окислительно-восстановительных реакций *.

Пример. При окислении магния молекулярным кислородом каждый атом магния передает два валентных электрона атому кислорода:

$$2Mg + O_2 = 2MgO$$

$$\cdot Mg \cdot + \cdot \ddot{\underset{..}{O}} \cdot \longrightarrow Mg^{2+} + (:\ddot{\underset{..}{O}}:)^{2-}$$

$2e^-$

Процесс передачи электронов можно изобразить в виде уравнений двух полуреакций:

полуреакции окисления (отдача электронов)

$$Mg - 2e^- = Mg^{2+}$$

полуреакции восстановления (прием электронов)

$$O + 2e^- = O^{2-}$$

В рамках теории строения атома понятия окисления и восстановления определяются так:

окисление — это процесс отдачи электронов, восстановление — это процесс приема электронов.

В отличие от первоначальных определений (см. выше), данные определения понятий окисления и восстановления никак не связаны только с непосредственным участием кислорода, а следовательно, универсальны. В окислительно-восстановительных реакциях кислород может оставаться в одном и том же состоянии, а в процессе переноса электронов участвуют атомы других элементов.

---

* Одним из первых сформулировал определение окислительно-восстановительных реакций как процесса переноса электронов русский химик Л. В. Писаржевский (1914 г.). — *Прим. ред.*

Пример. Реакция окисления алюминия с помощью оксида железа(III) протекает так:

$$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe$$

$$2Al - 6e^- = 2Al^{3+}$$ полуреакция окисления

$$2Fe^{3+} + 6e^- = 2Fe$$ полуреакция восстановления

В этой реакции осущетвляется перенос электронов от атомов алюминия, которые окисляются, к катионам железа(III), которые восстанавливаются. Кислород же до и после реакции находится в одном и том же состоянии — в виде оксид-ионов O^{2-}.

Общие определения понятий окислитель и восстановитель следует сформулировать так:

окислитель — это вещество, которое принимает электроны и при этом восстанавливается;

восстановитель — это вещество, которое отдает электроны и при этом окисляется.

К приему электронов, кроме нейтральных атомов кислорода (например, в приведенной выше реакции кислорода с магнием), склонны атомы многих элементов, которым не хватает лишь небольшого числа электронов до образования устойчивого внешнего электронного слоя (*электронный октет*). Так, атомам галогенов (элементов VIIA группы) не хватает всего одного электрона ($ns^2np^5 \rightarrow ns^2np^6$), поэтому галогены в свободном виде F_2, Cl_2, Br_2 и, в меньшей мере, I_2 являются окислителями.

К отдаче электронов склонны атомы элементов, у которых во внешнем электронном слое содержится малое число электронов; при отдаче этих электронов внутренний устойчивый электронный слой становится внешним. Так, атомам элементов IA группы требуется отдать всего один электрон $[(n-1)s^2(n-1)p^6s^1 \rightarrow (n-1)s^2(n-1)^6]$, поэтому все щелочные металлы Li, Na, K, Rb и Cs являются восстановителями.

Из определений окислителя и восстановителя следует, что они могут участвовать в окислительно-восстановительной реакции в виде атомов, молекул, простых и сложных ионов.

Пример. В реакции

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$

$$2Na + 2H_2O = 2Na^+ + 2OH^- + H_2$$

простое вещество натрий Na — восстановитель, в котором каждый атом натрия окисляется и переходит в простой ион Na^+, а сложное вещество вода H_2O — окислитель, в котором один атом водорода в степени окисления (+I) каждой молекулы воды переходит в нейтральное состояние и образует простое вещество H_2.

Вещества, содержащие атомы элементов в промежуточных состояниях, например в средней из трех возможных степеней окисления (см. рис. 57), в окислительно-восстановительных реакциях могут быть и окислителями, и восстановителями.

Пример. Для серы характерны степени окисления (0), (+IV) и (+VI), следовательно, соединения серы(IV) могут выполнять роль окислителя и

восстановителя в следующих переходах:

$$S^{IV}O_2 \xrightarrow{+4e^-} S^0; \qquad S^{IV}O_2 \xrightarrow{-2e^-} S^{VI}O_3$$

Будут ли вещества с промежуточными степенями окисления элементов окислителями или восстановителями, можно установить только по уравнению конкретной реакции, т. е. зная второй реагент и образующиеся продукты.

Пример. В реакции

$$Br_2^0 + 2KI^{-1} = 2KBr^{-1} + I_2^0$$

(стрелка $2e^-$ от I^{-1} к Br_2^0)

Br_2 является окислителем (его нейтральные атомы Br^0 приобретают электроны и восстанавливаются до состояния Br^{-1}), а KI — восстановителем (атомы I^{-1} отдают электроны и окисляются до нейтральных атомов I^0). В то же время в другой реакции

$$Br_2^0 + 2KCl^{V}O_3 = 2KBr^{V}O_3 + Cl_2^0$$

(стрелка $10e^-$ от Br_2^0 к Cl^{V})

Br_2 является восстановителем (его нейтральные атомы Br^0 отдают электроны и окисляются до состояния Br^V), а $KClO_3$ — окислителем (атомы Cl^V принимают электроны и восстанавливаются до нейтральных атомов Cl^0).

Таким образом, окислитель — это акцептор электронов, а восстановитель — это донор электронов.

В окислительно-восстановительной реакции каждому реагенту (окислителю и восстановителю) соответствует свой продукт реакции. Реагент и продукт образуют *окислительно-восстановительную пару*, в которой любая из форм (окисленная, восстановленная) может быть и реагентом, и продуктом:

$$\text{Окисленная форма} + ne^- \underset{\text{окисление}}{\overset{\text{восстановление}}{\rightleftarrows}} \text{Восстановленная форма}$$

Пример. В реакции

$$Br_2 + 2I^- = 2Br^- + I_2$$

имеются две окислительно-восстановительные пары: Br_2/Br^- и I_2/I^-, в которых Br_2 и I_2 являются окисленными, а Br^- и I^- — восстановленными формами.

Различные окислительно-восстановительные пары представлены в табл. 18 (см. ниже).

7.8. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Для составления уравнений реакций окисления-восстановления, протекающих между заданными реагентами (окислителем и восстановителем) с образованием заданных продуктов (восстановленной формы окислителя и окисленной формы восстановителя), необходимо провести подбор коэффициентов. Для подбора коэффициентов используются два метода: *метод электронного баланса* и *метод электронно-ионного баланса*. Эти методы основаны на правилах

сохранения числа атомов каждого элемента в реакции и сохранения **заряда.** Из правила сохранения заряда следует, что

число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем.

Метод электронного баланса заключается в следующем. Записывают схему реакции (реагенты → продукты), например:

$$PbS + H_2O_2 \longrightarrow PbSO_4 + H_2O$$

Находят атомы, изменяющие степень окисления при протекании реакции

$$PbS^{-II} + H_2O_2^{-I} \longrightarrow PbS^{VI}O_4^{-II} + H_2O^{-II}$$

Составляют уравнения полуреакций окисления и восстановления для этих атомов и подбирают множители для уравнивания числа отданных и принятых электронов:

$$\begin{array}{l|l} S^{-II} - 8e^- = S^{VI} & 1 \\ O^{-I} + 1e^- = O^{-II} & 8 \end{array}$$

Эти множители указывают в левой и правой частях уравнения реакции так, чтобы отношение числа окисляющихся атомов к числу восстанавливающихся атомов отвечало отношению множителей (в данном примере S : O = = 1 : 8), и подбирают остальные коэффициенты поэлементно:

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

⟨Другие примеры. 1. При одновременном изменении степеней окисления атомов разных элементов одного вещества, такого как $Fe(S_2)$, и при участии в реакции молекул простого вещества, такого как O_2, расчет ведут на всю формульную единицу:

$$Fe(S_2) + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

$$Fe^{II}(S_2^{-I}) + O_2^0 \longrightarrow Fe_2^{III}O_3^{-II} + S^{IV}O_2^{-II}$$

$$\begin{array}{l|l} \left.\begin{array}{l} Fe^{II} - 1e^- = Fe^{III} \\ 2S^{-I} - 10e^- = 2S^{IV} \end{array}\right\} - 11e^- & 4 \\ 2O^0 + 4e^- = 2O^{-II} \;\} + 4e^- & 11 \end{array}$$

$$4Fe(S_2) + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

2. При подборе коэффициентов в уравнениях реакций *дисмутации*, или *диспропорционирования*, при протекании которых атомы одного элемента и окисляются, и восстанавливаются, в левой части уравнения записывают сумму множителей, относящихся к этому элементу:

$$Na_2SO_3 \longrightarrow Na_2S + Na_2SO_4$$

$$\begin{array}{l|l} S^{IV} - 2e^- = S^{VI} & 3 \\ S^{IV} + 6e^- = S^{-II} & 1 \end{array}$$

$$4Na_2SO_3 = Na_2S + 3Na_2SO_4$$

3. При подборе коэффициентов в уравнениях реакций *конмутации*, или *контрдиспропорционирования*, при протекании которых атомы одного элемента

в двух разных степенях окисления принимают одинаковую степень окисления в продуктах реакции, в правой части уравнения записывают сумму множителей:

$$HIO_3 + HI \longrightarrow I_2 + H_2O$$

$$\begin{array}{l|l} I^{+V} + 5e^- = I^0 & 1 \\ I^{-I} - 1e^- = I^0 & 5 \end{array}$$

$$HIO_3 + 5HI = 3I_2 + 3H_2O$$

4. При подборе коэффициентов в уравнениях реакций *внутримолекулярного окисления-восстановления*, при протекании которых в реагенте атомы одного элемента окисляются, а атомы другого элемента восстанавливаются, расчет ведут на всю формульную единицу реагента:

$$(NH_4)_2CrO_4 \longrightarrow Cr_2O_3 + N_2 + H_2O + NH_3$$

$$(N^{-III}H_4)_2Cr^{VI}O_4 \longrightarrow Cr_2^{III}O_3 + N_2 + H_2O + NH_3^{-III}$$

$$\begin{array}{l|l} 2N^{-III} - 6e^- = 2N^0 & 1 \\ Cr^{VI} + 3e^- = Cr^{III} & 2 \end{array}$$

$$2(NH_4)_2CrO_4 = Cr_2O_3 + N_2 + 5H_2O + 2NH_3$$

Метод электронного баланса универсальный и применим ко всем окислительно-восстановительным реакциям — между газообразными, жидкими и твердыми веществами, а также между веществами в состоянии водного раствора. Однако молекулярные уравнения не полностью отражают ионный характер окисления и восстановления электролитов в водном растворе и для подбора коэффициентов в уравнениях таких реакций используется метод электронно-ионного баланса.

Метод электронно-ионного баланса заключается в следующем. Записывают схему уравнения и устанавливают (устно) функцию каждого реагента, например:

$$H_2S + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + S + K_2SO_4 + H_2O$$

Здесь дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ — окислитель, сероводород H_2S — восстановитель и серная кислота H_2SO_4 — среда реакции.

Затем записывают левую часть уравнения в ионном виде, т. е. указывают только те ионы сильных электролитов и молекулы слабых электролитов, которые принимают участие в данной окислительно-восстановительной реакции:

$$H_2S + Cr_2O_7^{2-} + H^+ =$$

Составляют электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления и подбирают множители:

$$\begin{array}{l|l} H_2S - 2e^- = S + 2H^+ & 3 \\ Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O & 1 \end{array}$$

Записывают полное ионное уравнение с учетом правила сохранения заряда

$$3H_2S + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ = 3S + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

а затем и молекулярное уравнение данной реакции

$$3H_2S + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3S + K_2SO_4 + 7H_2O$$

Другие примеры.

$$FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + MnO_4^- + H^+ =$$

$$\begin{array}{l|l} Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+} & 5 \\ MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O & 1 \end{array}$$

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

При переносе коэффициентов из ионного уравнения в молекулярное их необходимо удвоить, так как в формульной единице продукта — сульфата железа(III) содержится два атома железа.

$$KClO_3 + HCl \longrightarrow Cl_2 + KCl + H_2O \quad (2)$$

$$ClO_3^- + H^+ + Cl^- =$$

$$\begin{array}{l|l} 2ClO_3^- + 12H^+ + 10e^- = Cl_2 + H_2O & 1 \\ 2Cl^- - 2e^- = Cl_2 & 5 \end{array}$$

$$KClO_3 + 6HCl = 3Cl_2 + KCl + 3H_2O$$

При составлении ионного уравнения следует учесть образование молекулярного хлора в результате реакции конмутации и все коэффициенты разделить пополам.

$$Zn + NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2 \quad (3)$$

$$Zn + OH^- + H_2O =$$

$$\begin{array}{l|l} Zn + 4OH^- - 2e^- = [Zn(OH)_4]^{2-} & 1 \\ 2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^- & 1 \end{array}$$

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

$$Al + HNO_3\ (\text{оч. разб.}) \longrightarrow Al(NO_3)_3 + NH_4NO_3 + H_2O \quad (4)$$

$$Al + H^+ + NO_3^- =$$

$$\begin{array}{l|l} Al - 3e^- = Al^{3+} & 8 \\ NO_3^- + 10H^+ + 8e^- = NH_4^+ + 3H_2O & 3 \end{array}$$

$$8Al + 30HNO_3 = 8Al(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O >$$

7.9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В табл. 18 приведены окислительно-восстановительные пары, которые принимают участие в реакциях в водном растворе; они расположены в порядке возрастания количественной характеристики их силы — *стандартного потенциала* $E°$ (подробнее об определении $E°$ см. 8.3).

Чем выше значение стандартного потенциала окислительно-восстановительной пары, тем более сильным окислителем будет окисленная форма этой пары.

Таблица 18. Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных пар в водном растворе при 25 °С

Окисленная форма	$+ne^-$	Восстановленная форма	$E°$, В
Li^+	1	$Li_{(т)}$	−3,045
K^+	1	$K_{(т)}$	−2,924
Ca^{2+}	2	$Ca_{(т)}$	−2,864
Na^+	1	$Na_{(т)}$	−2,711
Mg^{2+}	2	$Mg_{(т)}$	−2,370
$[Al(OH_4)]^-$	3	$Al_{(т)} + 4OH^-$	−2,336
Al^{3+}	3	$Al_{(т)}$	−1,700
$[Zn(OH)_4]^{2-}$	2	$Zn_{(т)} + 4OH^-$	−1,255
$SO_4^{2-} + H_2O$	2	$SO_3^{2-} + 2OH^-$	−0,932
Cr^{2+}	2	$Cr_{(т)}$	−0,852
$2H_2O$	2	$H_{2\,(г)} + 2OH^-$	−0,828
Zn^{2+}	2	$Zn_{(т)}$	−0,763
$S_{(т)}$	2	S^{2-}	−0,444
Fe^{2+}	2	$Fe_{(т)}$	−0,441
Cr^{3+}	1	Cr^{2+}	−0,409
$H_3PO_4 + 5H^+$	5	P (красн.) $+ 4H_2O$	−0,383
$CrO_4^{2-} + 4H_2O$	3	$[Cr(OH)_6]^{3-} + 2OH^-$	−0,165
Pb^{2+}	2	$Pb_{(т)}$	−0,126
$SO_4^{2-} + 2H^+$	2	$SO_3^{2-} + H_2O$	−0,104
$2H^+$	2	$H_{2\,(г)}$	±0,000
$S_{(т)} + 2H^+$	2	H_2S	+0,144
Cu^{2+}	1	Cu^+	+0,158
$SO_4^{2-} + 4H^+$ (конц.)	2	$SO_{2\,(г)} + 2H_2O$	+0,159
$PbSO_{4\,(т)} + 8H^+$	8	$PbS_{(т)} + 4H_2O$	+0,304
Cu^{2+}	2	$Cu_{(т)}$	+0,338
$O_{2\,(г)} + 2H_2O$	4	$4OH^-$	+0,401
$2ClO_3^- + 6H_2O$	10	$Cl_{2\,(г)} + 12OH^-$	+0,476
$2ClO^- + 2H_2O$	2	$Cl_{2\,(г)} + 4OH^-$	+0,482
$I_{2\,(т)}$	2	$2I^-$	+0,535
MnO_4^-	1	MnO_4^{2-}	+0,558
$MnO_4^- + 2H_2O$	3	$MnO_{2\,(т)} + 4OH^-$	+0,621
$O_{2\,(г)} + 2H^+$	2	H_2O_2	+0,694
Fe^{3+}	1	Fe^{2+}	+0,771
$NO_3^- + 2H^+$ (конц.)	1	$NO_{2\,(г)} + H_2O$	+0,772
Ag^+	1	$Ag_{(т)}$	+0,779
$NO_3^- + 2H^+$	2	$NO_2^- + H_2O$	+0,838

Окисленная форма	$+ne^-$	Восстановленная форма	$E°$, В
Hg^{2+}	2	$Hg_{(ж)}$	+0,852
$NO_3^- + 10H^+$ (оч. разб.)	8	$NH_4^+ + 3H_2O$	+0,880
$2Hg^{2+}$	2	Hg_2^{2+}	+0,908
$NO_3^- + 4H^+$ (разб.)	3	$NO_{(г)} + 2H_2O$	+0,955
Pt^{II}	2	$Pt_{(т)}$	+0,963
$HNO_2 + H^+$	1	$NO_{(г)} + H_2O$	+1,004
Br_2	2	$2Br^-$	+1,087
$NO_2^- + 2H^+$	1	$NO_{(г)} + H_2O$	+1,203
$MnO_{2(т)} + 4H^+$	2	$Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,239
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	6	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,333
$Cl_{2(г)}$	2	$2Cl^-$	+1,358
Cl_2	2	$2Cl^-$	+1,396
$PbO_{2(т)} + 4H^+$	2	$Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
$2ClO_3^- + 12H^+$	10	$Cl_{2(г)} + 6H_2O$	+1,470
$HClO + H^+$	2	$Cl^- + H_2O$	+1,494
Au^{III}	3	$Au_{(т)}$	+1,498
$MnO_4^- + 8H^+$	5	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,531
$2HClO + 2H^+$	2	$Cl_{2(г)} + 2H_2O$	+1,630
Au^+	1	$Au_{(т)}$	+1,691
$H_2O_2 + 2H^+$	2	$2H_2O$	+1,764
$F_{2(г)}$	2	$2F^-$	+2,866

К сильным окислителям относятся F_2, $HClO$, MnO_4^- (переход до Mn^{2+} при $pH < 7$), PbO_2, Cl_2, $Cr_2O_7^{2-}$, Br_2 и др.

Чем ниже значение стандартного потенциала окислительно-восстановительной пары, тем более сильным восстановителем будет восстановленная форма этой пары.

К сильным восстановителям относятся Li, K, Na, Ca, Mg, Al, Zn, SO_3^{2-} H_2 ($pH > 7$), Cr^{2+} и др.

В зависимости от значений $E°$ всегда наблюдается определенное соответствие между силой окисленной и восстановленной форм:

чем более сильным окислителем является окисленная форма, тем более слабым восстановителем будет восстановленная форма этой пары.

Действительно, если F_2, MnO_4^- ($pH < 7$) и PbO_2 — очень сильные окислители, то соответствующие им восстановленные формы F^-, Mn^{2+} и Pb^{2+} проявляют очень слабые восстановительные свойства. Наоборот, Na, Zn ($pH > 7$,

pH < 7) и H_2 (pH > 7) — очень сильные восстановители, а их окисленные формы Na^+, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, Zn^{2+} и H_2O — довольно слабые окислители.

Окислительно-восстановительные реакции наиболее активно протекают между сильным окислителем и сильным восстановителем, поскольку соответствующие им продукты реакции будут обладать слабыми восстановительными и окислительными свойствами.

Примеры. 1. Сильный восстановитель — натрий Na и сильный окислитель — хлор Cl_2 активно реагируют между собой:

$$Na + Cl_2 = 2NaCl$$

Обратная окислительно-восстановительная реакция между ионами Na^+ и Cl^- ни в кристаллической решетке хлорида натрия (отсюда его устойчивость!), ни в водном растворе не протекает.

2. Активно реагируют хлорноватистая кислота и сероводород в водном растворе с образованием серы, выпадающей в осадок:

$$HClO + H_2S = HCl + S + H_2O$$

Обратная реакция между хлорид-ионами Cl^- и твердой серой практически не идет.

Поскольку сильные окислители входят в состав пар с высокими значениями $E°$, а сильные восстановители — в состав пар с низкими значениями $E°$, то по значениям стандартных потенциалов (см. табл. 18) можно установить направление протекания реакции для двух конкретных пар в водном растворе.

Окислительно-восстановительная реакция протекает в водном растворе, если значение стандартного потенциала пары, включающей окислитель этой реакции, выше, чем значение стандартного потенциала пары, включающей восстановитель. Это означает, что окислительно-восстановительные реакции протекают в том направлении, для которого разность между стандартными потенциалами пары, включающей окислитель, $E_{Ок}$ и пары, включающей восстановитель, $E_{Вс}$ больше нуля:

$$\overset{\circ}{E}_{Ок} - \overset{\circ}{E}_{Вс} > 0$$

Примеры. 1. Реакция между катионами железа(III) и медью протекает

$$2Fe^{3+} + Cu = 2Fe^{2+} + Cu^{2+}$$

так как для Fe^{3+}/Fe $E° = +0,771$ В, для Cu^{2+}/Cu $E° = +0,338$ В и

$$\overset{\circ}{E}_{Ок} - \overset{\circ}{E}_{Вс} = 0,771 - (+0,338) = +0,433В > 0$$

Именно эта реакция используется на практике для травления медьсодержащих электропроводников с помощью раствора $FeCl_3$.

Обратная реакция не может осуществиться, поскольку для нее

$$\overset{\circ}{E}_{Ок} - \overset{\circ}{E}_{Вс} = +0,338 - (+0,771) = -0,433В < 0$$

2. Возможно протекание реакции

$$Cu^{2+} + Fe = Cu + Fe^{2+}$$

так как Cu^{2+}/Cu $E° = +0{,}338$ В, для Fe^{2+}/Fe $E° = -0{,}441$ В и

$$E^\circ_{Ок} - E^\circ_{Вс} = +0{,}338 - (-0{,}441) = +0{,}779 В > 0$$

Эта реакция осуществляется при опускании железной пластины в раствор электролита, например сульфат меди(II). При контакте между пластиной меди и раствором соли железа(II) химической реакции (обратной той, что указана выше) не происходит.

Многие вещества в зависимости от окислительно-восстановительной силы второго реагента могут проявлять и окислительные, и восстановительные свойства.

Примеры.

$$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5KNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O \quad (1)$$

$$E^\circ_{Ок} - E^\circ_{Вс} = +1{,}531 - (+0{,}838) = +0{,}693 В > 0$$

$$2KNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 = 2NO + I_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O \quad (2)$$

$$E^\circ_{Ок} - E^\circ_{Вс} = +1{,}203 - (+0{,}535) = +0{,}668 В > 0$$

Нитрит калия KNO_2 в реакции (1) выступает как восстановитель, а в реакции (2) — как окислитель. Кроме ионов NO_2^-, подобными свойствами обладают H_2O_2, SO_2, SO_3^{2-}, MnO_2, H_3AsO_3 и др.

Из практики известно, что окислительно-восстановительные реакции протекают в заметной степени, если $E^\circ_{Ок} - E^\circ_{Вс} \geqslant +0{,}1$ В. При условии $E^\circ_{Ок} - E^\circ_{Вс} \geqslant +0{,}4$ В реакции становятся практически необратимыми и протекают до конца в выбранном направлении.

По значению разности $E^\circ_{Ок} - E^\circ_{Вс}$ можно рассчитать значение энергии Гиббса реакции ΔG°_{298} и термодинамически подтвердить правильность выбора направления протекания реакции (см. 3.6).

7.10. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ. ПРОТОННАЯ ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Более универсальные определения понятий кислота и основание, чем данные в рамках ионной теории Аррениуса, сформулированы в *протонной теории.* Основы этой теории были заложены датским физикохимиком Бренстедом и английским химиком Лаури. Теория называется протонной потому, что главная роль в определении понятий кислота и основание отведена в ней простейшей химической частице H^+ — катиону водорода в виде свободного протона.

В соответствии с протонной теорией

кислота — это вещество, водородсодержащие частицы которого (молекулы, ионы) способны отдавать свои протоны;

основание — это вещество, частицы которого (молекулы, ионы) способны принимать протоны от кислот.

Таким образом, кислота — это донор протонов: $HA = A^- + H^+$, основание — это акцептор протонов: $B + H^+ = HB^+$ (HA — общая формула кислоты, B — общая формула основания).

В определениях кислот и оснований проявляется заметная аналогия с определениями восстановителей и окислителей, участвующих в процессах отдачи и приема электронов (см. 7.7). Как в окислительно-восстановительной паре окисленной форме соответствует восстановленная форма, содержащая, как минимум, на один электрон больше, так и согласно протонной теории каждой кислоте соответствует свое основание, имеющее, как минимум, на один протон меньше:

$$HA \rightleftarrows A^- + H^+ \quad \text{и} \quad B + H^+ \rightleftarrows HB^+$$

кислота 1	основание 1	протон	основание 2	протон	кислота 2

Каждая кислота переходит в соответствующее ей основание в результате потери протона, а каждое основание переходит в соответствующую ему кислоту в результате приобретения протона.

Кислота и соответствующее основание образуют *кислотно-основную сопряженную пару* Кислота/Основание:

$$HA/A^- \quad \text{и} \quad HB^+/B$$

Примеры.

Азотная кислота и нитрат-ион	HNO_3/NO_3^-
Хлороводород и хлорид-ион	HCl/Cl^-
Гидросульфат-ион и сульфат-ион	HSO_4^-/SO_4^{2-}
Катион аммония и аммиак	NH_4^+/NH_3

Поскольку при передаче протона частица кислоты отдает один положительный элементарный заряд, то в каждой сопряженной паре Кислота/Основание присутствует, как минимум, один ион, а заряд частицы кислоты на единицу больше, чем у частицы основания (ср. HNO_3 и NO_3^-, NH_4^+ и NH_3).

Протонная теория приписывает кислотные свойства таким частицам, как NH_4^+, а основные свойства — частицам NO_3^- и Cl^-; это показывает, как сильно различаются определения Бренстеда — Лаури и Аррениуса. По Бренстеду — Лаури кислотно-основные свойства приписываются любым частицам (молекулам, ионам), так что и кислоты, и основания могут быть нейтральными (HNO_3, HCl, NH_3) и заряженными (HSO_4^-, NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-}).

В соответствии с протонной теорией любая водородсодержащая частица может проявлять и кислотные, и основные свойства.

Пример.

$$HNO_3 = NO_3^- + H^+ \quad \text{и} \quad HNO_3 + H^+ = H_2NO_3^+$$

В первой сопряженной паре HNO_3 — кислота и NO_3^- — основание, а во второй — $H_2NO_3^+$ (катион нитратодиводорода) — кислота и HNO_3 — основание.

В протонной теории кислоты (доноры протонов) и основания (акцепторы протонов) объединяются в одно понятие «протолиты». *Протолиты* — это вещества, способные к отдаче или приему протонов.

Протолиты, которые в одних условиях могут отдавать свои протоны, а в других — принимать протоны, называются *амфолитами*. Таким образом, амфолиты могут одновременно быть донорами и акцепторами протонов.

Пример. Амфолитом является гидрокарбонат-ион:

$$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+ \quad и \quad HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3$$

Ион HCO_3^- может входить в состав двух сопряженных пар — HCO_3^-/CO_3^{2-} (здесь он в роли кислоты) и H_2CO_3/HCO_3^- (здесь он в роли основания).

Если две сопряженные пары Кислота/Основание привести в контакт, то между ними может произойти обмен протонами — *протолиз*. Химические реакции, сопровождающиеся протолизом, называются *протолитическими*:

$$\overset{H^+}{\overbrace{HA + B}} \rightleftarrows \overset{H^+}{\overbrace{A^- + HB^+}}$$

кислота 1 + основание 2 $\rightleftarrows$ основание 1 + кислота 2

⟨Протонодонорная и протоноакцепторная способность веществ (их кислотность и основность) определяются сродством к протону, т. е. энтальпией реакции присоединения протона. Известно, что в ряду жидких веществ:

$$NH_3,\ H_2O,\ C_2H_5OH,\ HCN,\ H_2S,\ CH_3COOH,\ HNO_3,\ H_2SO_4,\ HF,\ HClO_4$$

сродство к протону убывает от NH_3 к $HClO_4$.

Вследствие конкуренции за обладание протоном кислотно-основные реакции — обратимые процессы, характеризующиеся состоянием *протолитического равновесия*:

$$HA + B \rightleftarrows A^- + HB^+$$

Из законов термодинамики следует, что протолитическое равновесие всегда будет смещено в сторону образования более слабых протолитов.

Примеры. В реакции

$$H_3O^+ + NH_3 \rightleftarrows H_2O + NH_4^+$$

равновесие сильно смещено вправо, так как в результате прямой реакции образуется слабый электролит — вода.

В реакции

$$H_2O + F^- \rightleftarrows OH^- + HF$$

равновесие практически полностью смещено влево.⟩

В соответствии с протонной теорией вода является по отношению к самой себе амфолитом:

$$H_2O = OH^- + H^+ \quad и \quad H_2O + H^+ = H_3O^+$$

что объясняет протекание автопротолиза воды (см. 7.4):

$$\overset{H^+}{\overbrace{H_2O + H_2O}} \rightleftarrows \overset{H^+}{\overbrace{OH^- + H_3O^+}}$$

кислота   основание   основание   кислота

Автопротолиз воды количественно характеризуется ионным произведением воды (подробнее см. 7.4):

$$K_В = [H_3O^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (25\ °C)$$

Значение $K_в$ весьма невелико и указывает на малую степень протекания автопротолиза. Действительно, при 25 °С 1 л воды лишь $2 \cdot 10^{-7}$ моль ее находится в виде катионов оксония H_3O^+ и гидроксид-ионов OH^-.

7.11. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Протолиты в водном растворе подвержены протолизу в различной степени. В связи с этим различают *сильные* и *слабые протолиты* (аналогично сильным и слабым окислителям и восстановителям в водном растворе).

Сильные протолиты (кислоты, основания) подвергаются протолизу в большой степени.

Слабые протолиты (кислоты, основания) подвергаются протолизу в малой степени.

Примеры. Хлороводород HCl в водном растворе — сильный протолит (кислота), а циановодород HCN — слабый протолит (кислота):

$$HCl + H_2O \rightleftarrows Cl^- + H_3O^+ \qquad HCN + H_2O \rightleftarrows CN^- + H_3O^+$$

Если в сопряженной паре кислота — сильный протолит, то основание будет слабым протолитом (как в паре HCl/Cl^-). Наоборот, если кислота — слабый протолит, то сопряженное основание будет сильным протолитом (как в паре HCN/CN^-). Так, протолиз HCl протекает в разбавленном растворе полностью, а ион Cl^- практически не проявляет основных свойств и с водой в реакцию протолиза не вступает.

Протолиз слабой кислоты HCN протекает в малой степени, что обусловливает сильные основные свойства цианид-ионов:

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$$

Установление абсолютной силы протолитов по их сродству к протону в принципе возможно, однако практически трудно осуществимо и требует сложной измерительной техники. Практически достаточно знать относительную силу протолитов (по отношению к некоторому эталону). Для водных растворов протолитов таким эталоном кислотности и основности является растворитель — вода.

Мерой относительной силы протолитов в водном растворе служит величина $pK_к$ (см. ниже). В соответствии с определением $pK_к$

слабая кислота является тем более сильным протолитом, чем ниже значение $pK_к$ соответствующей сопряженной пары;

слабое основание является тем более сильным протолитом, чем выше значение $pK_к$ соответствующей сопряженной пары.

Сильные кислоты реагируют с водой в разбавленном растворе необратимо, поэтому их сила в водном растворе максимальна и равна силе иона оксония H_3O^+ (самая сильная кислота в водном растворе). Сильными кислотами в воде будут HBr, $HBrO_3$, $HBrO_4$, HCl, $HClO_3$, $HClO_4$, H_2CrO_4, HI, HIO_3, $HMnO_4$, HNCS, HNO_3, $H_4P_2O_7$, H_2SO_4, H_2SeO_4 и некоторые др. Самым сильным основанием в водном растворе является ион OH^-.

Слабые кислоты в водном растворе реагируют с водой обратимо (вода выступает в роли основания):

$$HClO + H_2O \rightleftarrows ClO^- + H_3O^+$$
$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + H_3O^+$$

(Следует обратить внимание, что в реакции протолиза участвует лишь одна молекула воды.)

Слабыми кислотами по Бренстеду в водном растворе являются также катион аммония

$$NH_4^+ + 2H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$$

(вторая молекула воды участвует не в протолизе, а в образовании сопряженного основания $NH_3 \cdot H_2O$) и гидратированные катионы металлов (формулы их изображаются условно с одной молекулой воды, которая и является донором протона)

$$Al^{3+} \cdot H_2O + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H_3O^-$$

Слабыми основаниями по Бренстеду будут все анионы, сопряженные со слабыми кислотами и не содержащие собственных протонов:

$$ClO^- + H_2O \rightleftharpoons HClO + OH^-$$

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$

⟨Многие гидроанионы, такие как $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, HCO_3^-, HSO_3^- и HS^-, в водном растворе являются амфолитами. Их протолиз протекает в малой степени и состоит из двух реакций, в одной из которых реагент играет роль слабой кислоты, а в другой — роль основания.

Примеры.

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+; \quad HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_3O^+; \quad HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons SO_2 \cdot H_2O + OH^-$$

(Формула продукта последней реакции упрощена до $SO_2 \cdot H_2O$, в действительности образуется полигидрат диоксида серы $SO_2 \cdot nH_2O$.)

Амфолитами по отношению к воде являются также амфотерные гидроксиды, такие как $Be(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и $Cr(OH)_3$. Они мало растворимы в воде; та их часть, которая переходит в раствор, быстро гидратируется [условно одной молекулой воды *, например $Al(OH)_3 \cdot H_2O$] и вступает в две одновременно протекающие реакции протолиза (как кислоты и как основания):

$$Al(OH)_3 \cdot H_2O + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^- + H_3O^+$$

$$Al(OH)_3 \cdot H_2O + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ \cdot H_2O + OH^- + H_2O \rangle$$

Слабая кислота НА в водном растворе подвергается обратимому протолизу:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

(над стрелками перехода: H^+ от HA к H_2O; H^+ от H_3O^+ к A^-)

На основе закона действующих масс (9.4) выражение для константы равновесия этой реакции записывается так:

$$K_c = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]} = \text{const} = f(T)$$

---

* В действительности образуются гидроксоаквакомплексы типа $[Zn(H_2O)_2(OH)_2]$ и $[Al(H_2O)_3(OH)_3]$. — *Прим. ред.*

Это выражение можно упростить, считая постоянной концентрацию воды в разбавленном водном растворе и, следовательно, постоянным произведение $K_c[H_2O] = K_к$. Отсюда

$$K_к = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \text{const} = f(T)$$

Величина $K_к$ называется *константой кислотности*. Она является количественной характеристикой протолитического равновесия реакции между слабой кислотой НА и основанием H_2O, т. е. она характеризует сопряженную пару HA/A^- по отношению к паре H_3O^+/H_2O.

Чем больше значение $K_к$, тем большей по силе слабой кислотой считается протолит-реагент в водном растворе.

Пример. Из сравнения значений $K_к$ (25 °С) для протолитических равновесий

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+; \quad K_к = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

$$Zn^{2+} \cdot H_2O + H_2O \rightleftharpoons ZnOH^+ + H_3O^+; \quad K_к = 2,04 \cdot 10^{-8}$$

следует, что в водном растворе слабая кислота CH_3COOH сильнее, чем слабая кислота $Zn^{2+} \cdot H_2O$.

Для слабого основания В уравнение обратимого протолиза имеет вид:

$$B + H_2O \rightleftharpoons HB^+ + OH^-$$

(над уравнением стрелками показан переход H^+ от H_2O к B и от HB^+ к OH^-)

Выражение для константы равновесия этой реакции

$$K_р = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B][H_2O]} = \text{const} = f(T)$$

упрощается в предположении, что $[H_2O] = \text{const}$ и $K_р[H_2O] = K_о$. Отсюда:

$$K_о = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]} = \text{const} = f(T)$$

Величина $K_о$ — это *константа основности*. Она является количественной характеристикой протолитического равновесия реакции между слабым основанием В и кислотой H_2O, т. е. она характеризует сопряженную пару HB^+/B по отношению к паре H_2O/OH^-.

Чем больше значение $K_о$, тем большим по силе слабым основанием считается протолит-реагент в водном растворе.

Пример. Из сравнения значений $K_о$ (25 °С) для протолитических равновесий

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-; \quad K_о = 5,75 \cdot 10^{-10}$$

$$ZnOH^+ + H_2O \rightleftharpoons Zn^{2+} \cdot H_2O + OH^-; \quad K_о = 4,90 \cdot 10^{-7}$$

следует, что в водном растворе слабое основание $ZnOH^+$ сильнее, чем слабое основание CH_3COO^-.

Если протолиты НА и A^- — соответственно кислота и основание одной сопряженной пары HA/A^-, то значения $K_к$ и $K_о$ характеризуют их протоли-

Таблица 19. Значения $pK_к$ *и* $pK_о$ *для важнейших сопряженных кислотно-основных пар*

$pK_к$	Кислота	Основание	$pK_о$
1,78	$SO_2 \cdot H_2O$	HSO_3^-	12,22
2,10	$Sn^{2+} \cdot H_2O$	$SnOH^+$	11,90
2,14	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	11,86
2,17	$Fe^{3+} \cdot H_2O$	$FeOH^{2+}$	11,83
3,18	HF	F^-	10,82
3,29	HNO_2	NO_2^-	10,71
3,75	$HCOOH$	$HCOO^-$	10,25
3,95	$Cr^{3+} \cdot H_2O$	$CrOH^{2+}$	10,05
4,76	CH_3COOH	CH_3COO^-	9,24
5,02	$Al^{3+} \cdot H_2O$	$AlOH^{2+}$	8,98
5,70	$Be^{2+} \cdot H_2O$	$BeOH^+$	8,30
6,15	$Pb^{2+} \cdot H_2O$	$PbOH^+$	7,85
6,37	H_2CO_3	HCO_3^-	7,63
6,74	$Fe^{2+} \cdot H_2O$	$FeOH^+$	7,26
6,98	H_2S	HS^-	7,02
7,20	HSO_3^-	SO_3^{2-}	6,80
7,21	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	6,79
7,34	$Cu^{2+} \cdot H_2O$	$CuOH^+$	6,66
7,55	$HClO$	ClO^-	6,45
7,62	$Cd^{2+} \cdot H_2O$	$CdOH^+$	6,38
7,69	$Zn^{2+} \cdot H_2O$	$ZnOH^+$	6,31
8,69	$HBrO$	BrO^-	5,31
9,24	$B(OH)_3 \cdot H_2O$	$[B(OH)_4]^-$	4,76
9,24	NH_4^+	$NH_3 \cdot H_2O$	4,76
9,31	HCN	CN^-	4,69
10,33	HCO_3^-	CO_3^{2-}	3,67
11,62	H_2O_2	HO_2^-	2,38
11,99	$Ag^+ \cdot H_2O$	$AgOH$ (?)	2,01
12,34	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	1,66
12,91	HS^-	S^{2-}	1,09

тическое взаимодействие с водой, имеющей ионное произведение $K_в$:

$$HA + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+; \qquad K_к = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-; \qquad K_о = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3O^+; \qquad K_в = [OH^-][H_3O^+]$$

Между величинами $K_к$, $K_о$ и $K_в$ существует следующая математическая зависимость

$$K_к K_о = K_в = \text{const} = f(T)$$

При 25 °С $K_в = 1 \cdot 10^{-14}$, следовательно, $K_к K_о = 1 \cdot 10^{-14}$.

Аналогично величине pH (см. 7.4) используют величины $pK_к$ и $pK_о$.

Величина $pK_к$($pK_о$) есть отрицательный десятичный логарифм величины $K_к$($K_о$):

$$pK_к = -\lg K_к \quad \text{и} \quad pK_о = -\lg K_о$$

Поскольку $K_к K_о = 1 \cdot 10^{-14}$ при 25 °С, то $pK_к + pK_о = 14$ (25 °С).

Таким образом, для сопряженной кислотно-основной пары, кроме значения $pK_к$, задается одновременно значение $pK_о$. Поэтому силу слабых кислот и слабых оснований можно задавать значением $pK_к$. Значение $pK_к = 7$ является граничным при оценке силы кислоты и основания:

если $pK_к < 7$, то кислота сильнее основания,

если $pK_к > 7$, то основание сильнее кислоты.

В табл. 19 приведены значения $pK_к$ и $pK_о$ для различных сопряженных кислотно-основных пар в порядке убывания силы кислот и, следовательно, возрастания силы оснований.

7.12. ВАЖНЕЙШИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ В ТРАКТОВКЕ ПО ПРОТОННОЙ ТЕОРИИ

Определение кислот и оснований по Бренстеду позволяет систематизировать множество химических реакций. В первую очередь это относится к тем реакциям, которые по Аррениусу рассматриваются как нейтрализация и гидролиз солей (см. 7.6). Реакция нейтрализация по Бренстеду обратна автопротолизу воды, а поскольку последний протекает в малой степени, то реакция нейтрализации оказывается практически необратимо проходящей до конца.

Пример. Реакция нейтрализации между эквимолярными количествами HCl и NaOH в водном растворе характеризуется процессами:

протолиз	$HCl + H_2O = Cl^- + H_3O^+$
электролитическая диссоциация	$NaOH = Na^+ + OH^-$
нейтрализация	$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2H_2O$

По Бренстеду NaOH не есть основание (как в теории Аррениуса), а служит лишь источником ионов OH^- в водном растворе (сами же ионы OH^- являются сильнейшим основанием).

Процесс, называемый в теории Аррениуса гидролизом солей, в результате которого водные растворы солей обнаруживают не нейтральную, а кис-

лую или щелочную реакцию, объясняется по Бренстеду тем, что один из видов ионов таких солей в некоторой степени подвергается протолизу.

Примеры. Для указанных ниже солей гидролиз протекает следующим образом.

1. Гидролиз хлорида аммония:

электролитическая диссоциация $NH_4Cl = NH_4^+ + Cl^-$

протолиз $NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$;

$pK_к = 9,24$; $pH < 7$

2. Гидролиз карбоната натрия:

электролитическая диссоциация $Na_2CO_3 = 2Na^+ + CO_3^{2-}$

протолиз $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$;

$pK_о = 3,67$; $pH > 7$

3. Гидролиз сульфата железа(III):

электролитическая диссоциация $Fe_2(SO_4)_3 = 2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}$

протолиз $Fe^{3+} \cdot H_2O + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H_3O^+$;

$pK_к = 2,17$; $pH < 7$

или $Fe(H_2O)_6^{3+} \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$

4. Гидролиз гидросульфида натрия:

электролитическая диссоциация $NaHS = Na^+ + HS^-$

протолиз $HS^- + H_2O \rightleftarrows S^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 12,91$

и $HS^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH^-$;

$pK_о = 7,02$; $pH > 7$

Протолиз ионов HS^- в роли основания преобладает, так как $pK_о < pK_к$, следовательно, реакция раствора будет щелочной.

5. Гидролиз дигидроортофосфата натрия:

электролитическая диссоциация $NaH_2PO_4 = Na^+ + H_2PO_4^-$

протолиз $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_3O^+$:

$pK_к = 7,21$; $pH < 7$

и $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + OH^-$;

$pK_о = 11,86$

Протолиз ионов $H_2PO_4^-$ в роли кислоты преобладает, так как $pK_к < pK_о$, следовательно, раствор будет кислым.

< При обменных реакциях между слабыми кислотами и основаниями в водном растворе протолиз будет протекать только тогда, когда сопряженная пара, в которой за реагент выбрана кислота, имеет более низкое значение $pK_к$, чем пара, в которой за реагент выбрано основание.

Действительно, на основе закона действующих масс (см. 9.4) химическое равновесие обменной реакции слабой кислоты со слабым основанием будет тем больше сдвинуто в сторону образования продуктов, чем дальше стоят друг от друга в шкале кислотности (см. табл. 19) сопряженные пары, причем реагент-кислота относится к паре с меньшим значением $pK_к$, а реагент-основание — к паре с большим значением $pK_к$. В противном случае химическое равновесие окажется сдвинутым в сторону образования реагентов и протолитическая реакция практически происходить не будет.

Примеры. Химическое равновесие в следующих реакциях сдвинуто в сторону образования продуктов и эти реакции протекают в заметной степени:

$$NH_3 \cdot H_2O + HF \rightleftharpoons NH_4^+ + F^- + H_2O \quad (1)$$

$$pK_к(NH_4^+/NH_3 \cdot H_2O) - pK_к(HF/F^-) = 9{,}24 - 3{,}18 = 6{,}06 > 0$$

$$CO_3^{2-} + HNO_2 \rightleftharpoons HCO_3^- + NO_2^- \quad (2)$$

$$pK_к(HCO_3^-/CO_3^{2-}) - pK_к(HNO_2/NO_2^-) = 10{,}33 - 3{,}29 = 7{,}04 > 0$$

Следующие реакции практически в прямом направлении не идут:

$$NH_3 \cdot H_2O + HS^- \rightleftharpoons NH_4^+ + S^{2-} + H_2O \quad (3)$$

$$pK_к(NH_4^+/NH_3 \cdot H_2O) - pK_к(HS^-/S^{2-}) = 9{,}24 - 12{,}91 = -3{,}67 < 0$$

$$CH_3COO^- + HCN \rightleftharpoons CH_3COOH + CN^- \quad (4)$$

$$pK_к(CH_3COOH/CH_3COO^-) - pK_к(HCN/CN^-) = 4{,}76 - 9{,}31 = -4{,}55 < 0$$

Практически это означает, что, например, гидрат аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ и фтороводород не могут совместно находиться в заметной концентрации в водном растворе, тогда как $NH_3 \cdot H_2O$ и HS^- могут содержаться совместно в растворе без изменений.>

Особая ценность определений Бренстеда для кислот и оснований состоит в том, что они применимы для реагентов, находящихся в неводных растворителях, в которых возможен перенос протонов. К ним относятся, например, жидкий аммиак и безводная уксусная кислота, которые могут служить растворителями вместо воды:

$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_2^- + NH_4^+ \quad (H^+)$$

$$CH_3COOH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + CH_3COOH_2^+ \quad (H^+)$$

В этих растворителях азотная кислота HNO_3 (которая в воде является сильной кислотой) будет слабой кислотой разной силы:

$$HNO_3 + NH_3 \rightleftharpoons NO_3^- + NH_4^+; \quad pK_к = 2{,}37 \quad (-33{,}4\ °C)$$

$$HNO_3 + CH_3COOH \rightleftharpoons NO_3^- + CH_3COOH_2^+; \quad pK_к = 9{,}38 \quad (20\ °C)$$

Протонная теория Бренстеда применима также к протолитическим реакциям между газообразными реагентами, например:

$$NH_{3\,(г)} + HCl_{(г)} \rightleftharpoons NH^+_{4\,(г)} + Cl^-_{(г)}$$

Таким образом, рассмотрение кислотно-основного поведения веществ по Бренстеду, в отличие от ионной теории Аррениуса, не ограничено только водными растворами.

8. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

8.1. ПРЕДМЕТ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Электрохимия представляет собой область химии, которая изучает реакции, протекающие с подводом и отводом электрической энергии; такие процессы называются *электрохимическими.*

При электрохимических реакциях происходит превращение химической энергии в электрическую и, наоборот, электрической энергии в химическую.

Первые представления о принципах взаимосвязи электрических и химических явлений относятся к концу XVIII — началу XIX в. Итальянский физик Вольта, один из основоположников учения об электричестве, в 1793—1801 г. предложил разместить металлы в так называемый электрохимический ряд напряжений (см. 8.2). К этому его побудило наблюдение итальянского врача Гальвани, который обнаружил появление кратковременного электрического тока в мышцах лягушек в тот момент, когда лапка лягушки, подвешенная на медной проволоке, касалась железной сетки. С помощью изобретенного Вольта (1800 г.) удобного источника электроэнергии шведскому химику Берцелиусу (1802 г.) удалось электрически разложить водные растворы солей, а английскому химико-физику Дэви (1807 г.) — расплавы солей. Изучение таких электрохимических процессов привело к предположению о том, что в реакциях, протекающих в растворах и расплавах, принимают участие электрически заряженные частицы.

Английский физик Фарадей, ассистент и ученик Дэви, в 1833 г. открыл зависимость между количеством вещества, выделяющимся при электрохимической реакции, и затраченным на этот процесс количеством электричества (законы электролиза, см. 8.11). В 1834 г. Фарадей ввел в науку такие понятия как подвижность заряженных частиц, катод, анод, ионы, электролиз, электролиты, электроды. Однако лишь в конце XIX в. благодаря работам шведского физико-химика Аррениуса удалось выявить закономерность в поведении заряженных частиц в растворах и расплавах солей. При исследовании растворов солей было установлено, что вещества в растворе ведут себя так, как если бы они образовывали большее число частиц, чем это соответствует их концентрации. Такое явление Аррениус объяснил образованием в растворе солей в виде более мелких, чем молекулы, положительно и отрицательно заряженных частиц — ионов (теория электролитической диссоциации, см. 7.2).

Ионная теория Аррениуса натолкнулась на ряд трудностей при объяснении некоторых фактов: так, трудно было представить, что в растворе, например, поваренной соли $NaCl$, содержатся свободные частицы натрия и хлора. Лишь позднее развитая теория внутреннего строения атома и выявленная взаимосвязь заполненности электронных оболочек с химическими свойствами вещества дали обоснование корректности теории Аррениуса. Одновременно теория строения атома позволила объяснить происхождение зарядов ионов.

8.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Химический характер какого-либо металла в значительной степени обусловлен тем, насколько легко он окисляется, т. е. насколько легко его атомы способны переходить в состояние положительных ионов.

Металлы, которые проявляют легкую способность окисляться, называются *неблагородными.* Металлы, которые окисляются с большим трудом, называются *благородными.*

Примеры. Неблагородные металлы: натрий Na, алюминий Al, железо Fe. Благородные металлы: медь Cu, серебро Ag, золото Au.

Если расположить металлы по уменьшению их способности к окислению (т. е. по уменьшению тенденции их нейтральных атомов переходить в поло-

жительные ионы — катионы), то получится *электрохимический ряд напряжений*:

Тенденция перехода в состояние катионов
←————————————————————

Li K Ba Ca Na Mg Al Mn Cr Zn Fe   Cd Co Ni Sn Pb[H]   Cu Ag Pt Au
неблагородные металлы ——→| благородные
(химически активные)   металлы

Каждый металл вытесняет из растворов солей все другие металлы, стоящие правее его в электрохимическом ряду напряжений.

Пример. На цинковой пластинке, погруженной в раствор сульфата меди(II), осаждается медь, а цинк переходит в раствор:

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$
$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

Следовательно, протекает окислительно-восстановительная реакция (см. 7.7), в которой цинк окисляется, а катионы меди(II) восстанавливаются:

$$Zn - 2e^- = Zn^{2+} \quad \text{и} \quad Cu^{2+} + 2e^- = Cu$$

Неблагородный металл — цинк переходит в раствор в виде ионов Zn^{2+}, а благородный металл — медь, который в исходном растворе находился в форме ионов Cu^{2+}, осаждается в свободном виде.

Подобные реакции всегда протекают, если менее благородный металл погружают в раствор соли более благородного металла, т. е. если менее благородный металл находится в форме простого вещества, а более благородный металл — в форме катионов. При этом первый металл окисляется, а второй — восстанавливается. В приведенном выше примере неблагородный металл — цинк является восстановителем, а ион благородного металла — Cu^{2+} — окислителем. Будет ли конкретный металл (или соответственно его катион) восстановителем или окислителем, зависит от положения в электрохимическом ряду напряжений его партнера по реакции.

Пример. Медь по отношению к катионам серебра(I) является восстановителем:

$$Cu + 2Ag^+ = Cu^{2+} + 2Ag$$

а катионы меди(II) по отношению к железу — окислителем:

$$Cu^{2+} + Fe = Cu + Fe^{2+}$$

Обобщая сказанное выше, можно утверждать, что **атом металла будет восстановителем по отношению к катиону другого металла, который находится правее его в ряду напряжений,**

катион металла будет окислителем по отношению к атому другого металла, который находится левее его в ряду напряжений.

Таким образом, для некоторой пары металлов нейтральные атомы металла, стоящего левее в электрохимическом ряду напряжений, стремятся перейти в состояние катионов, а катионы второго металла, стоящего правее в ряду напряжений, стремятся перейти в состояние нейтральных атомов. Если же более благородный металл находится в атомном состоянии, а менее благородный металл — в состоянии катионов, то реакция не протекает [медь (пластинка) не реагирует с сульфатом цинка(II) в водном растворе].

В электрохимический ряд напряжений включен водород, так как он подобно металлам, может существовать в виде катионов H^+ (H_3O^+). Хотя водород — неметалл, все правила, описанные для металлов, применимы и по отношению к водороду:

все металлы, которые в электрохимическом ряду напряжений стоят левее водорода, вытесняют водород из разбавленных кислот.

Примеры.

$$Zn + 2H_3O^+ = Zn^{2+} + H_2 + 2H_2O$$

$$2Cr + 6H_3O^+ = 2Cr^{3+} + 3H_2 + 6H_2O$$

$$Cu + H_3O^+ = \text{(нет реакции)}$$

Вышеприведенное правило определяет поведение металлов в окислительно-восстановительных реакциях:

все металлы, которые в электрохимическом ряду напряжений стоят слева от водорода, действуют на катионы водорода (катионы оксония) как восстановители.

На положении водорода в ряду напряжений основано практическое деление кислотных реактивов на *кислоты-неокислители* и *кислоты-окислители.*

Кислоты-неокислители в водном растворе вступают в реакцию только с неблагородными металлами и только за счет катионов водорода.

Примеры.

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2 \quad (1)$$

$$Mg + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2$$

$$Fe + H_2SO_4(\text{разб.}) = FeSO_4 + H_2 \quad (2)$$

$$Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2$$

Кислоты-окислители в водном растворе реагируют со всеми неблагородными и некоторыми благородными металлами и только за счет центрального атома кислотного остатка; водород при этом не выделяется.

Примеры.

$$2Al + 6H_2SO_4(\text{конц.}) = Al_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O \quad (1)$$

$$2Al + 12H^+ + 3SO_4^{2-} = 2Al^{3+} + 3SO_2 + 6H_2O$$

$$Cu + 4HNO_3(\text{конц.}) = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O \quad (2)$$

$$Cu + 4H^+ + 2NO_3^- = Cu^{2+} + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$3Ag + 4HNO_3(\text{разб.}) = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O \quad (3)$$

$$3Ag + 4H^+ + NO_3^- = 3Ag^+ + NO + 2H_2O$$

$$4Zn + 10HNO_3(\text{оч. разб.}) = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O \quad (4)$$

$$4Zn + 10H^+ + NO_3^- = 4Zn^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$$

Из благородных металлов только платина Pt и золото Au ни при каких условиях (концентрация, нагревание) не реагируют с кислотами-окислителями, кроме царской водки (см. 20.6, 27.8).

8.3. СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Мерой склонности веществ к окислению и восстановлению служит стандартный электродный потенциал.

Если погрузить пластинку некоторого металла в водный раствор его собственной соли (Cu в раствор $CuSO_4$ или Zn в раствор $ZnSO_4$), то в такой системе принципиально возможно протекание двух противоположных электрохимических процессов:

а) катионы (см. 7.2) могут восстанавливаться и осаждаться в виде атомов из раствора соли на металл (так как для разряда этих ионов расходуются электроны, то в самом атоме металла возникает недостаток электронов)

$$M^{n+} + ne^- = M^0$$

б) атомы металла могут окисляться и переходить в раствор (выделяющиеся электроны остаются в металле и обусловливают их избыток)

$$M^0 - ne^- = M^{n+}$$

Склонность катионов к восстановлению обычно возрастает с повышением концентрации соли в растворе.

Склонность металлов к окислению зависит от химической природы металла. Так, для цинка она значительно выше, чем для меди. Если предположить, что концентрации веществ в растворе одинаковы, то цинк поставит в раствор большее число катионов, чем медь, а следовательно, на цинковой пластинке останется больше электронов.

Благодаря электростатическому притяжению между катионами и электронами катионы удерживаются вблизи поверхности металла. В результате возникает *двойной электрический слой* (рис. 60) и появляется разность электрических потенциалов (или *гальвани-потенциал*).

Подобная система — металл, погруженный в раствор электролита, называется *электродом.*

Электроды — это система из двух токопроводящих тел: проводников 1-го и 2-го рода.

К *проводникам 1-го рода* относятся металлы, сплавы, оксиды с металлической проводимостью, а также неметаллические материалы, в частности графит; носители заряда — электроны.

К *проводникам 2-го рода* относятся расплавы и растворы электролитов; носители заряда — ионы.

Устройство, состоящее из двух электродов, называется *гальваническим элементом* (см. 8.4). Абсолютное значение разности потенциалов, возникающее на границе металл/электролит, т. е. гальвани-потенциала, принципиально измерить нельзя никакими средствами, так как она возникает между двумя фазами разной природы

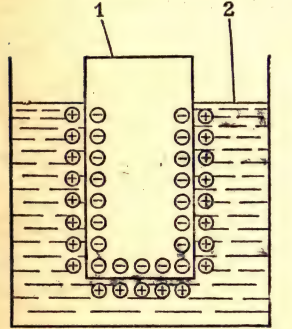


Рис. 60. Двойной электрический слой на границе металл — водный раствор его соли:
1 — металлическая пластина; *2* — раствор

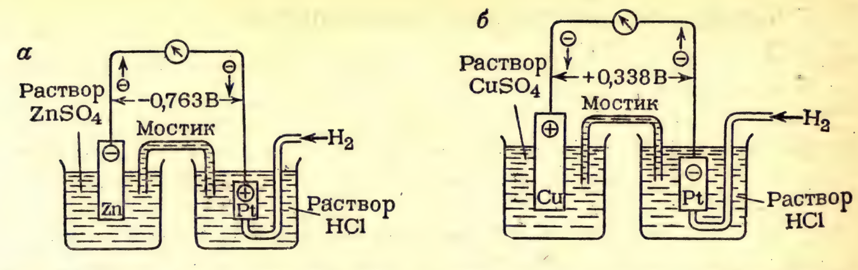


Рис. 61. Схема гальванической цепи со стандартным водородным электродом для определения стандартного потенциала цинкового (*а*) и медного (*б*) электродов

(твердый металл — жидкий раствор). Однако можно измерить разность гальвани-потенциалов двух химически различных электродов, приняв один из них за электрод сравнения.

В качестве электрода сравнения обычно используют электрод $H^+/H_{2(г)}$ — *водородный электрод*, предложенный немецким физико-химиком Нернстом.

Этот электрод состоит из платиновой пластины, покрытой платиновой чернью (для увеличения активной поверхности электрода), которая погружена в раствор, содержащий катионы водорода (катионы оксония), обычно раствор HCl или H_2SO_4. Через раствор непрерывно пропускают газообразный водород под постоянным давлением.

Водородный электрод вводят в электрический контакт с исследуемым электродом с помощью соединительного токопроводящего мостика, которым служит стеклянная трубка, заполненная раствором электролита, обычно KCl (рис. 61). Таким образом получают гальванический элемент. В этом элементе измеряют компенсационным методом разность потенциалов между электродами, т. е. электродвижущую силу элемента.

Чтобы можно было сравнивать значения разности потенциалов различных электродов, следует работать в *стандартных условиях*. В качестве таковых приняты: температура 25 °С (298,15 К), давление 101,325 кПа (1 атм), концентрация ионов 1 моль/л (при точных расчетах вместо аналитической концентрации используют активность электролитов, см. 7.3). В электроде сравнения, называемом *стандартным водородным электродом*, поддерживается концентрация катионов водорода 1 моль/л и давление газообразного H_2, равное 101,3 кПа (1 атм).

Разность потенциалов стандартного водородного электрода и какого-либо другого электрода (металл/раствор соли металла), измеренная при стандартных условиях, называется *стандартным электродным потенциалом* (обозначение $E°$).

Стандартный потенциал стандартного водородного электрода условно принят равным нулю.

Стандартный водородный электрод трудно реализовать на практике достаточно строго (требуется чистый водород с постоянной скоростью его подачи). Чаще вместо него используют другие электроды сравнения, например *каломельный электрод* Hg/Hg_2Cl_2.

Таблица 20. Стандартные потенциалы пар M^{n+}/M^0 в электрохимическом ряду напряжений

Катион/Металл	E^0, В	Катион/Металл	E^0, В	Катион/Металл	E^0, В
Li^+/Li	−3,045	Al^{3+}/Al	−1,700	Sn^{2+}/Sn	−0,141
Rb^+/Rb	−2,925	U^{3+}/U	−1,690	Pb^{2+}/Pb	−0,126
K^+/K	−2,924	(U^{4+}/U)	(−1,425)	(Fe^{3+}/Fe)	(−0,037)
Cs^+/Cs	−2,923	Ti^{3+}/Ti	−1,208	H^+/H_2	±0,000
Ra^{2+}/Ra	−2,916	Mn^{2+}/Mn	−1,192	Bi^{III}/Bi	+0,317
Ba^{2+}/Ba	−2,905	V^{2+}/V	−1,125	Cu^{2+}/Cu	+0,338
Sr^{2+}/Sr	−2,888	Cr^{2+}/Cr	−0,852	(Cu^+/Cu)	(+0,518)
Ca^{2+}/Ca	−2,864	(V^{3+}/V)	(−0,835)	(Tl^{3+}/Tl)	(+0,741)
Na^+/Na	−2,711	Zn^{2+}/Zn	−0,763	Hg_2^{2+}/Hg	+0,796
Ac^{3+}/Ac	−2,600	Ga^{3+}/Ga	−0,560	Ag^+/Ag	+0,799
La^{3+}/La	−2,522	Fe^{2+}/Fe	−0,441	(Hg^{2+}/Hg)	(+0,852)
Y^{3+}/Y	−2,372	Cd^{2+}/Cd	−0,404	Pd^{2+}/Pd	+0,915
Mg^{2+}/Mg	−2,370	In^{3+}/In	−0,338	Au^{III}/Au	+1,498
Sc^{3+}/Sc	−2,077	Tl^+/Tl	−0,336	(Au^+/Au)	(+1,691)
Th^{4+}/Th	−1,875	Co^{2+}/Co	−0,277		
Be^{2+}/Be	−1,847	Ni^{2+}/Ni	−0,234		

Стандартные потенциалы E° распространенных металлов M^{n+}/M^0 представлены в табл. 20; они всегда относятся к определенному электродному процессу, т. е. к определенному заряду и составу катиона металла в растворе. Так, для ртути это могут быть катионы Hg^{2+} и Hg_2^{2+}, для железа — катионы Fe^{2+} и Fe^{3+}.

В зависимости от того, *положительно* или *отрицательно* заряженным оказывается металлический электрод относительно стандартного водородного электрода, стандартный потенциал пары M^{n+}/M^0 также будет иметь *положительное* или *отрицательное* значение.

Пример. Для цинководородного гальванического элемента, состоящего из цинкового Zn^{2+}/Zn^0 и водородного H^+/H_2^0 электродов, в стандартных условиях разность потенциалов составляет —0,763 В (рис. 61, *а*). Цинковый электрод является отрицательным полюсом гальванического элемента, а водородный электрод — положительным полюсом. Следовательно, стандартный потенциал пары Zn^{2+}/Zn^0 будет иметь такое же значение (как по абсолютному числовому значению, так и по знаку):

$$Zn^{2+} + 2e^- = Zn^0; \qquad E^\circ = -0{,}763 В$$

Для медьводородного гальванического элемента, состоящего из медного Cu^{2+}/Cu^0 и водородного H^+/H_2^0 электродов, в стандартных условиях разность потенциалов составляет +0,338 В (рис. 61, *б*). Медный электрод является положительным полюсом гальванического элемента, а водородный электрод — отрицательным полюсом. Следовательно, стандартный потенциал пары Cu^{2+}/Cu^0 будет иметь такое же значение (по абсолютному числовому значению и знаку):

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0; \qquad E^\circ = +0{,}338 В$$

Последовательность металлов по возрастанию стандартного потенциала E° (от больших отрицательных к большим положительным значениям) как раз и отвечает электрохимическому ряду напряжений (см. 8.2); такая последовательность называется рядом стандартных электродных потенциалов. Порядок расположения в этом ряду металлов основан на стандартных потенциалах конкретных пар M^{n+}/M^0, а для некоторых металлов таких пар может быть более одной (в табл. 20 пары с большими значениями E° указаны для сравнения в скобках).

Электродные процессы являются особым видом окислительно-восстановительных реакций, которые отличаются тем, что полуреакции окисления и восстановления протекают не в одном растворе, а пространственно разобщены (катодное окисление, анодное восстановление; см. 8.7).

8.4. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Если два различных металла погрузить в раствор электролита, то между ними возникает электрическое напряжение (разность потенциалов). Такая система

Металл 1 | Раствор электролита | Металл 2

называется *гальваническим элементом*, или *гальванической цепью*. Вместо металлов в гальванической цепи можно использовать и другие вещества с металлической проводимостью, например графит (угольный электрод).

Возникновение разности потенциалов между обоими металлическими электродами объясняется различной склонностью металлов отдавать катионы в раствор электролита. У поверхности каждого из электродов возникает двойной электрический слой (см. рис. 60), который оказывает противодействие дальнейшему переходу катионов в раствор. Если оба металла соединить металлическим проводником (обладающим *электронной проводимостью*), то вследствие электропроводимости раствора электролита (*ионной проводимости*) получается замкнутая электрическая цепь (рис. 62).

В этой цепи поток электронов будет перемещаться от менее благородного металла через внешний участок цепи (металлический проводник) к более благородному металлу. При этом в растворе электролита катионы будут двигаться к благородному металлу и разряжаться под действием имеющихся на нем электронов. В результате в замкнутой гальванической цепи возникнет электрический ток.

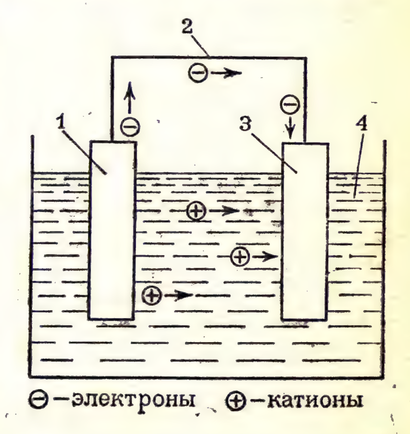
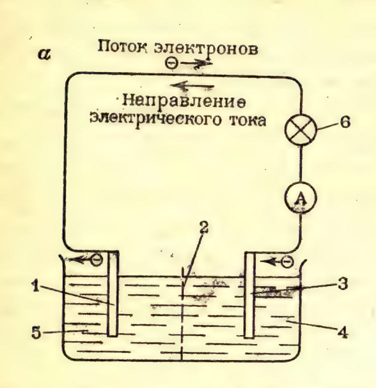


Рис. 62. Принципиальная схема гальванического элемента:

1 — неблагородный металл; *2* — металлический проводник; *3* — благородный металл; *4* — раствор электролита



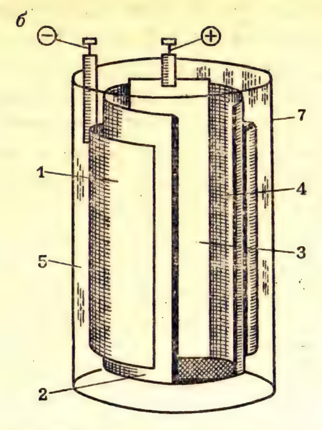


Рис. 63. Гальванический элемент Даниэля — Якоби:

а — принципиальная схема; *б* — общий вид; *1* — цинковая пластина; *2* — диафрагма; *3* — медная пластина; *4* — раствор $CuSO_4$; *5* — раствор $ZnSO_4$; *6* — лампа накаливания; *7* — стеклянный сосуд

Электрохимические процессы, лежащие в основе действия гальванических элементов, схематически можно представить так:

Неблагородный металл	**Благородный металл**
Окисление	*Восстановление*
(отдача электронов, образование катионов)	(прием электронов, разрядка катионов)

Пример. Гальванический элемент Даниэля — Якоби (рис. 63) состоит из цинкового электрода — цинковая пластина, погруженная в раствор сульфата цинка(II), и медного электрода — медная пластина, погруженная в раствор сульфата меди(II):

$$Zn \mid ZnSO_4 \,\vdots\vdots\, CuSO_4 \mid Cu$$

Таким образом, данный элемент представляет собой электрохимическую систему:

Металл 1	Раствор электролита 1	Раствор электролита 2	Металл 2

При замыкании цепи в этом элементе протекают следующие электродные процессы:

$$Zn^0 - 2e^- = Zn^{2+} \quad \text{(окисление)}$$

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0 \quad \text{(восстановление)}$$

или суммарно (окислительно-восстановительная реакция)

$$Zn^0 + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu^0$$

Каждый гальванический элемент состоит из двух электродов (окислительно-восстановительных пар), один из которых является поставщиком электронов, а другой их принимает. При этом на одном электроде возникает избыток электронов (в данном примере — на цинке), а на другом — недостаток электронов (на меди). Электрод с избытком электронов называют

отрицательным полюсом гальванического элемента, или *анодом*, а электрод с недостатком электронов — *положительным полюсом*, или *катодом* (в элементе Даниэля — Якоби это соответственно цинковый и медный электроды).

Отрицательным полюсом гальванического элемента является менее благородный металл, на котором имеется избыток электронов.

Положительным полюсом гальванического элемента является более благородный металл, на котором имеется недостаток электронов.

Электроны по внешнему участку цепи (по металлическому проводнику) переходят от отрицательного к положительному полюсу гальванического элемента *.

При условии примерно равных концентраций электронов в растворах, в которые погружены электроды гальванического элемента, металл с меньшим значением стандартного потенциала будет отрицательным полюсом, а металл с большим значением стандартного потенциала — положительным полюсом.

Пример. В гальваническом элементе с цинковым и свинцовым электродами отрицательным полюсом будет цинк ($E^\circ = -0{,}763$ В), а положительным полюсом — свинец ($E^\circ = -0{,}126$ В). Стандартный потенциал свинца более положителен, чем цинка.

Напряжение гальванического элемента тем выше, чем больше отличаются между собой значения стандартного потенциала электродов.

Напряжение, которое показывает вольтметр, подключенный к полюсам (клеммам) гальванического элемента, называется напряжением на клеммах. Это напряжение вследствие наличия внутреннего сопротивления источника напряжения меньше действительного напряжения, называемого *электродвижущей силой*, сокращенно э. д. с. (обозначение U). Электродвижущая сила гальванического элемента может быть рассчитана, исходя из значений стандартных потенциалов обеих пар M^{n+}/M^0, но может быть и экспериментально определена с помощью компенсационной измерительной схемы или посредством вольтметра с бесконечно большим входным сопротивлением.

При стандартных условиях (25 °C, 101,3 кПа, концентрация каждого электролита 1 моль/л)

действительное напряжение гальванического элемента равно разности между стандартным потенциалом положительного полюса и стандартным потенциалом отрицательного полюса,

т. е.

$$U = E^\circ_{\text{пол. п}} - E^\circ_{\text{отр. п}}$$

Таким образом, значение U равно разности стандартных потенциалов более благородного металла и менее благородного металла.

Пример. Действительное напряжение гальванического элемента Даниэля — Якоби равно

$$U = E^\circ_{\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}} = +0{,}338 - (-0{,}763) = 1{,}101 \text{В}$$

* В технике направление электрического тока принято противоположным потоку электронов. Исторически это обусловлено существовавшим до открытия электронов как носителей отрицательного заряда представлением о протекании по проводнику положительного электричества.

Значительно более высокое напряжение имеет литиевомедный гальванический элемент:

$$U = E^{\circ}_{Cu} - E^{\circ}_{Li} = +0{,}338 - (-3{,}045) = 3{,}383\text{В}$$

Малогабаритные литиевые элементы широко используются в качестве источников напряжения микрокалькуляторов и электронных наручных часов.

По мере прохождения электрического тока через замкнутый гальванический элемент электрод из менее благородного металла разрушается, металл постепенно переходит в раствор в форме ионов (электрохимическая коррозия, см. 8.12). По этой причине гальванические элементы имеют весьма ограниченный срок службы.

Действие гальванических элементов как источников напряжения основано на химической природе электродов и электролитов. Они называются *первичными источниками тока* в отличие от аккумуляторов — *вторичных источников тока* (см. 8.5), которые нуждаются в периодической зарядке от другого источника напряжения, но вследствие этого имеют значительно больший срок эксплуатации.

Наибольшее распространение получили гальванические элементы Вольта, Даниэля — Якоби и Лекланше.

Элемент Вольта состоит из медной и цинковой пластин, погруженных в разбавленный раствор серной кислоты. Вследствие выделения на медном электроде газообразного водорода (поляризация, см. 8.5) элемент Вольта не обладает постоянным напряжением. Это был исторически первый химический источник тока, созданный итальянским физиком Вольта (1800 г.) в виде чередующихся медных и цинковых пластин, разделенных полосками фетра, смоченного раствором серной кислоты.

Элемент Даниэля — Якоби создан в 1836 г. английским ученым Даниэлем и совершенствован в 1838 г. русским физиком Б. С. Якоби. Он состоит из медной и цинковой пластин, погруженных соответственно в растворы $CuSO_4$ и $ZnSO_4$. Раствор $CuSO_4$ заключен в пористый керамический цилиндр (диафрагма), который размещен в стеклянный сосуд большего размера с раствором $ZnSO_4$ (см. рис. 63, *б*). Движение ионов из одного раствора в другой осуществляется через диафрагму. Напряжение на клеммах элемента Даниэля — Якоби $\sim 1{,}1$ В.

Элемент Лекланше, разработанный в 1877 г. французским инженером Ж. Лекланше, используется и в настоящее время в качестве сухого элемента для питания карманных фонарей и электронных устройств. В элементе Лекланше реализуется следующая гальваническая цепь:

$$C \mid NH_4Cl \mid Zn$$

Положительным полюсом является углерод (графит), отрицательным полюсом — цинк, в качестве отрицательного полюса в большинстве промышленных модификаций этого элемента служат стенки сосуда. Электролитом является желатинированный раствор хлорида аммония. Вокруг графитового электрода размещается мелкораздробленный оксид марганца(IV) MnO_2, который окисляет образующийся водород в воду. Напряжение на клеммах элемента Лекланше составляет $\approx 1{,}5$ В.

8.5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ АККУМУЛЯТОРЫ

Электрические аккумуляторы — это гальванические элементы, которые на основе обратимых электрохимических реакций могут многократно накапливать электрическую энергию и отдавать ее для потребления.

В отличие от простых (первичных) гальванических элементов (см. 8.4) аккумуляторы являются *вторичными* химическими источниками тока.

Электроды аккумулятора, погруженные в раствор электролита, поляризуются путем *зарядки*, т. е. путем подвода извне электрической энергии, вследствие чего они приобретают различающиеся потенциалы. (Под поляризацией электродов понимается изменение разности потенциалов между электродами под действием внешнего тока.)

При потреблении электроэнергии от аккумулятора поляризация электродов снижается. Этот процесс называется *разрядкой* аккумулятора.

Зарядка и разрядка аккумулятора представляют собой противоположно протекающие электрохимические процессы.

При зарядке аккумулятора электрическая энергия превращается в химическую, а при его разрядке химическая энергия переходит в электрическую:

$$\text{Электрическая энергия} \underset{\text{разрядка}}{\overset{\text{зарядка}}{\rightleftarrows}} \text{Химическая энергия}$$

Таким образом, аккумуляторы дают возможность накапливать электрическую энергию в форме химической энергии (отсюда и происхождение термина «аккумулятор», т. е. накопитель).

Наиболее широкое применение имеют свинцовый и кадмий-никелевый аккумуляторы.

Свинцовый аккумулятор состоит из свинцового электрода — катода и свинцового электрода, покрытого слоем оксида свинца(IV) PbO_2 — анода; электроды погружены в серную кислоту. В свинцовом аккумуляторе реализуется гальваническая цепь:

$$Pb \mid H_2SO_4 \mid PbO_2$$

Химические реакции, протекающие в свинцовом аккумуляторе, сложны. Электродные полупроцессы основаны на переходах между различными степенями окисления свинца:

$$\text{на катоде } PbSO_4 + 2e^- \underset{\text{разрядка}}{\overset{\text{зарядка}}{\rightleftarrows}} Pb^0 + SO_4^{2-}$$

$$\text{на аноде } Pb^{2+} + 2H_2O - 2e^- \underset{\text{разрядка}}{\overset{\text{зарядка}}{\rightleftarrows}} PbO_2 + 4H^+$$

Суммарная реакция такова:

$$2PbSO_4 + 2H_2O \underset{\text{разрядка}}{\overset{\text{зарядка}}{\rightleftarrows}} Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$$

Кадмий-никелевый аккумулятор состоит из кадмиевого электрода — катода и электрода из $NiO(OH)$ — анода, электроды погружены в раствор гидроксида калия.

В кадмий-никелевом аккумуляторе реализуется гальваническая цепь:

$$Cd \mid KOH \mid NiO(OH)$$

Суммарная электрохимическая реакция, протекающая в этом аккумуляторе, изображается уравнением:

$$2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2 \underset{\text{разрядка}}{\overset{\text{зарядка}}{\rightleftarrows}} 2NiO(OH) + Cd + 2H_2O$$

Наряду с кадмий-никелевым аккумулятором применяют железо-никелевый аккумулятор, в котором вместо электрода из кадмия используется железный электрод.

8.6. УРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

При стандартных условиях электродные потенциалы имеют определенные стандартные значения (см. 8.3). Для условий, отличных от стандартных (иная концентрация электролита и иная температура) электродные потенциалы будут иметь другие значения. Их можно рассчитать, исходя из стандартных потенциалов $E°$ по уравнению электродного потенциала, или *уравнению Нернста*:

$$E = E° + \frac{RT}{zF} \ln a$$

где R — универсальная газовая постоянная, равная 8,3144 Дж/(моль·К); T — термодинамическая температура, К; z — заряд иона; F — постоянная Фарадея, равная $9{,}6485 \cdot 10^4$ Кл/моль; a — активность ионов в растворе, моль/л.

При подстановке числовых значений универсальной газовой постоянной и постоянной Фарадея и при переходе к десятичным логарифмам уравнение электродного потенциала принимает вид:

$$E = E° + 1{,}984 \cdot 10^{-4} \frac{T}{z} \lg a$$

Ниже приведены значения фактора $1{,}984 \cdot 10^{-4}\ T$ для некоторых температур (для удобства температура указана в °С):

t, °С	0	5	10	15	20	25	30
$1{,}984 \cdot 10^{-4}\ T$ . . .	0,054	0,055	0,056	0,057	0,058	0,0592	0,060

Для расчета потенциала электрода в растворе электролита при комнатной температуре (18—22 °С) можно использовать уравнение Нернста в следующей форме:

$$E = E° + \frac{0{,}058}{z} \lg a$$

Пример. Потенциал медного электрода ($z = 2$) в растворе $CuCl_2$ с активностью $a = 0{,}001$ моль/л равен:

$$E = E° + \frac{0{,}058}{z} \lg a = 0{,}358 + \frac{0{,}058}{2} \lg 0{,}001 = +0{,}271 В$$

При активности электролита в растворе (практически равной для разбавленных растворов молярной концентрации), меньшей 1 моль/л, электродный потенциал пары M^{n+}/M^0 уменьшается при прочих равных условиях.

Поскольку электродный потенциал зависит от концентрации электролита, то можно получить гальванический элемент, совмещая химически одинаковые электроды, отличающиеся только концентрацией электролита. Такие гальванические элементы называются *концентрационными.* В общем виде концентрационный элемент можно описать формулой:

$$(+)\ \text{Металл} \mid \text{Электролит}\ (a_1) \,\vdots\vdots\, \text{Электролит}\ (a_2) \mid \text{Металл}\ (-)$$

$$a_1 > a_2$$

8.7. ЭЛЕКТРОЛИЗ. ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ РАЗЛИЧИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА И ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

При прохождении электрического тока через металлы (проводники 1-го рода) они остаются неизменными, тогда как при прохождении электрического тока через расплавы или растворы электролитов (проводники 2-го рода) на электродах протекают процессы превращения одних веществ в другие.

При прохождении постоянного тока через расплав электролита катионы перемещаются к отрицательному электроду (катоду) и разряжаются на электроде, анионы перемещаются к положительному электроду (аноду) и разряжаются на электроде.

В результате электролит разлагается (возможно разрушение анода, см. 8.9). Такой процесс называется *электролизом.*

Электролиз есть разложение химического соединения под действием электрического тока, сопровождающееся разрядом ионов.

При электролизе следует различать два параллельных полупроцесса: на катоде происходит прием электронов ионами, т. е. их восстановление, на аноде происходит отдача электронов ионами, т. е. их окисление.

Пример. В расплаве хлорида натрия при прохождении через него постоянного тока протекают следующие процессы. На катоде разряжаются ионы Na^+, а на аноде разряжаются ионы Cl^-:

$$NaCl = Na^+ + Cl^-$$

на катоде $Na^+ + e^- = Na^0$ (восстановление)

на аноде $Cl^- - e^- = Cl^0$ (окисление)

$2Cl^0 = Cl_2$ (образование молекул)

Общее уравнение процесса, протекающего в расплаве NaCl под действием электрического тока:

$$2NaCl \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Na + Cl_2$$

Электролиз — это окислительно-восстановительный процесс, при котором полупроцессы окисления и восстановления отделены друг от друга в пространстве. Полупроцессы при электролизе называются: *анодным окислением* и *катодным восстановлением.*

Принципиальное различие в действии гальванического элемента и электролизной ячейки (электролизера) заключается в том, что процессы,

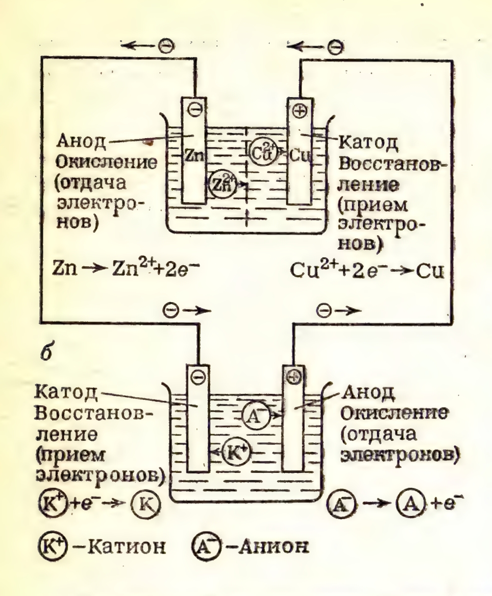


Рис. 64. Сравнительная схема, иллюстрирующая принцип действия гальванического элемента (*а*) и электролизной ячейки (*б*)

протекающие в них, имеют противоположные направления (рис. 64).

Гальванический элемент — это источник электрического тока, а электролизер — потребитель электрического тока.

В гальваническом элементе химическая энергия превращается в электрическую; образующиеся вещества менее энергоемки, чем исходные. В электролизере, наоборот, электрическая энергия превращается в химическую; образующиеся вещества более энергоемки, чем исходные.

В замкнутой гальванической цепи электрохимические процессы окисления и восстановления протекают *самопроизвольно*. В электролизере электрохимические процессы окисления и восстановления идут только *под внешним воздействием* электрического тока, т. е. самопроизвольно эти процессы не протекают.

Следует обратить внимание на то, что

в гальваническом элементе отрицательный электрод — анод, а положительный электрод — катод;

в электролизере, наоборот, отрицательный электрод — катод, а положительный электрод — анод.

Обозначение «отрицательный» и «положительный» всегда относятся к полюсам источника тока: применительно к электролизеру под положительным и отрицательным электродами также подразумеваются соответствующие полюса источника тока, к которым подключена ячейка.

Как в гальваническом элементе, так и в электролизере на отрицательном электроде создается избыток электронов, на положительном электроде — недостаток электронов.

Термины «катод» и «анод» связаны только с направлением потока электронов через электроды, которые представляют собой материалы с электронной проводимостью и на поверхности которых происходит переход электрического тока от проводника 1-го рода (металла) к проводнику 2-го рода (электролиту).

Катод — это электрод, через который поток электронов входит в гальванический элемент или электролизер и на котором реагирующие частицы восстанавливаются из-за наличия избытка электронов.

Анод — это электрод, через который поток электронов выходит из гальванического элемента или электролизера и на котором реагирующие частицы окисляются вследствие недостатка электронов.

В электролизной ячейке на отрицательном электроде — катоде протекает восстановление, а на положительном электроде — аноде — окисление, например

$$Na^+ + e^- = Na; \qquad 2Cl^- - 2e^- = Cl_2$$

В гальваническом элементе на положительном электроде — катоде протекает восстановление, а на отрицательном электроде — аноде — окисление, например

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu; \qquad Zn - 2e^- = Zn^{2+}$$

8.8. ЭЛЕКТРОЛИЗ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

При электролизе водных растворов электролитов в электродных полупроцессах может принимать участие, кроме электролита, вода. В результате электролитического разложения воды на катоде образуется водород, а на аноде — кислород.

Простейшее объяснение протекающих полупроцессов заключается в том, что ионы H^+ (H_3O^+), содержащиеся в воде, подходят к катоду и там разряжаются

$$H^+ + e^- = H^0 \quad \text{или} \quad H_3O^+ + e^- = H^0 + H_2O$$

а ионы OH^-, также содержащиеся в воде, одновременно подходят к аноду и там разряжаются

$$2OH^- - 2e^- = O + H_2O$$

Атомные водород и кислород (каждый по отдельности) тут же вступают во вторичные процессы, не имеющие электрохимической природы и заключающиеся в образовании двухатомных молекул

$$2H^0 = H_2 \quad \text{и} \quad 2O^0 = O_2$$

Суммарно эти процессы можно записать так:

$$\text{восстановление на катоде } 2H^+ + 2e^- = H_2$$
$$\text{окисление на аноде } \underline{4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O}$$
$$4H^+ + 4OH^- = 2H_2 + O_2 + 2H_2O$$
$$\text{или более точно } 4H_3O^+ + 4OH^- = 2H_2 + O_2 + 6H_2O$$

В чистой воде и нейтральных растворах (pH = 7) концентрация ионов H^+ и OH^- очень мала (при 25 °C она составляет для каждого из ионов $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л). Вследствие расхода ионов H^+ и OH^- при электролизе их содержание должно непрерывно пополняться за счет автодиссоциации (автопротолиза) воды:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-; \qquad H^+ + H_2O = H_3O^+$$

или

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3O^+$$

Ионы $H^+(H_3O)^-$, образующиеся за счет автопротолиза воды, постоянно разряжаются на катоде, а ионы OH^- — на аноде, что приводит к обогащению околокатодного пространства ионами OH^- и околоанодного пространства — ионами $H^+(H_3O^+)$. На практике это можно установить с помощью лакмуса или другого кислотно-основного индикатора (см. табл. 15). При прохождении электрического тока через электролизер

избыточные ионы OH^- (из околокатодного пространства) и ионы H^+ (из околоанодного пространства) перемещаются навстречу друг другу и вновь объединяются в молекулы воды H_2O.

Поскольку вода — слабый электролит, в ионных уравнениях положено записывать не ее ионы, а молекулы. Именно молекулы (а не большие количества ионов H^+ и OH^-) в основном участвуют в полупроцессах на электродах:

$$\text{восстановление на катоде } 2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$$

$$\text{окисление на аноде } 2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$$

Из этих полуреакций также следует, что у катода возрастает концентрация ионов OH^-, а у анода — концентрация ионов $H^+(H_3O^+)$, а так как одновременное увеличение обеих концентраций в воде невозможно из-за фиксированного состояния ионного равновесия ($K_в = [H_3O^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ при 25 °C), то эти ионы обязаны объединяться в молекулы H_2O. Отсюда окончательное суммарное уравнение электролиза воды следует записывать так:

$$2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2H_2 + O_2$$

При электролизе водных растворов электролитов в катодном восстановлении и анодном окислении в принципе могут участвовать ионы воды (H^+ и OH^-) и ионы электролита. Одноименные по знаку ионы воды и электролита конкурируют между собой и разряжаться будет тот катион (на катоде) и тот анион (на аноде), которому отвечает более низкое по значению напряжение разряда.

Для распространенных **катионов** имеется следующий *ряд разряжаемости на катоде*:

наиболее неблагородные металлы	менее неблагородные металлы	благородные металлы
$K^+ Na^+ Mg^{2+} Al^{3+}$	$H^+ Zn^{2+} Fe^{2+} Ni^{2+} Sn^{2+} Pb^{2+}$	$Cu^{2+} Ag^+$

трудно разряжаемые ⟶ легко разряжаемые

продукты электролиза в водном растворе

только H_2	металл и H_2	только металл

Самые неблагородные металлы удается выделить в свободном виде только из расплава, где нет конкуренции с ионами H^+, или при использовании жидкортутного электрода (металлы образуют со ртутью амальгамы).

Различное положение водорода в ряду разряжаемости катионов и в электрохимическом ряду напряжений (см. 8.2) удается объяснить с помощью уравнения Нернста (см. 8.6).

Стандартный потенциал водородного электрода H^+/H_2, равный $E^\circ = \pm 0{,}00$ В (поэтому водород поставлен в электрохимическом ряду напряжений между Pb и Cu), действителен для растворов с активностью 1 моль/л, что соответствует pH = 0. Для водного раствора некоторой соли, если она не подвергается гидролизу, как и для чистой воды, pH = 7. Активность ионов $H^+(H_3O^+)$ весьма низка и составляет $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Потенциал пары H^+/H_2, рассчитанный по уравнению Нернста ($z = 1$, температура 25 °C) составит:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}0592}{z} \lg a = 0{,}000 + \frac{0{,}0592}{1} \lg (1 \cdot 10^{-7}) = -0{,}414 \text{ В}$$

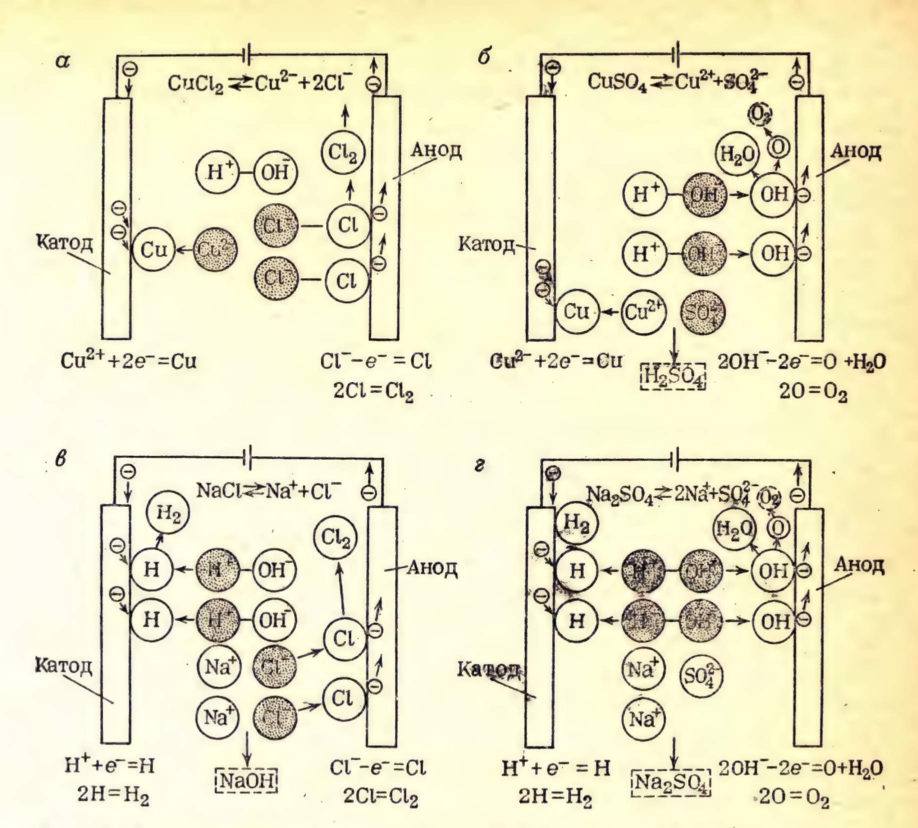


Рис. 65. Схемы процессов электролиза водных растворов электролитов: *а*—$CuCl_2$; *б*—$CuSO_4$; *в*—NaCl; *г*—Na_2SO_4

Следовательно, если погрузить некоторый металл в нейтральный раствор какой-либо соли с активностью 1 моль/л при 25 °С, реальный электродный потенциал этого металла увеличивается на 0,414 В. Поэтому из такого раствора могут быть электролитически осаждены все металлы, значения E° которых в парах M^{n+}/M^0 больше, чем —0,414 В. Это позволяет причислить к таким металлам, кроме стоящих в электрохимическом ряду напряжений правее водорода (Cu, Ag, Pt, Au), также Pb, Sn и Ni, хотя они и стоят левее водорода. Следовательно, в ряду разряжаемости катионов ион H^+ занимает положение значительно левее, чем в электрохимическом ряду напряжений.

Однако и в ряду разряжаемости следовало бы указать ион H^+ между Fe^{2+} и Ni^{2+}, но он поставлен между Al^{3+} и Zn^{2+} (т. е. еще левее). Действительно, на практике удается осадить электролитически из растворов такие металлы, как Fe, Cr и Zn. Это объясняется тем, что ожидаемому выделению на катоде газообразного водорода препятствует явление перенапряжения (см. 8.10).

Для распространенных **анионов** имеется следующий *ряд разряжаемости на аноде*:

кислородсодержащие кислотные остатки (SO_4^{2-}, NO_3^- и т. п.) **OH^- Cl^- Br^- I^-**

трудно разряжаемые ⟶ легко разряжаемые

С помощью этих рядов можно легко определить, какими будут продукты электролиза для водных растворов различных электролитов *.

Примеры.

Электролит	Продукты на катоде	Продукты на аноде	Электролит	Продукты на катоде	Продукты на аноде
HCl	H_2	Cl_2	$CuSO_4$	Cu	O_2
H_2SO_4	H_2	O_2	$NiSO_4$	$Ni + H_2$	O_2
HNO_3	H_2	O_2	$NaCl$	H_2	Cl_2
$NaOH$	H_2	O_2	Na_2SO_4	H_2	O_2
$CuCl_2$	Cu	Cl_2			

Схемы процесса электролиза водных растворов наиболее распространенных электролитов показаны на рис. 65.

8.9. ЭЛЕКТРОЛИЗ С РАСТВОРИМЫМ АНОДОМ

При электролизе на аноде могут происходить различные процессы в зависимости от того, состоит ли анод из металла, переходящего в раствор, или из инертного материала. Для изготовления инертных анодов чаще всего используют платину, реже иридий, золото или тантал. Весьма инертными являются угольные (графитовые) электроды, которые широко применяются в электрохимической технологии (они разрушаются только фтором и кислородом).

Пример. При электролизе расплава хлорида натрия используют аноды из графита, поскольку продукты анодного окисления — Cl и Cl_2

$$Cl^- - e^- = Cl^0, \qquad 2Cl^0 = Cl_2$$

этот электрод не разрушают.

Многие технологические методы основаны на непосредственном химическом участии анодов (помимо физического переноса электронов) в электрохимическом процессе. Такие методы называются *электролизом с растворимым анодом.*

⟨В качестве растворимых анодов могут быть медь, никель, кадмий, алюминий и другие металлы. При этом виде электролиза анод-металл окисляется (растворяется), образующиеся катионы металла перемещаются к катоду и на нем восстанавливаются до металла. Таким образом, металл растворимого анода осаждается на катоде.⟩

Электролиз с растворимым анодом имеет важное техническое значение, в частности он широко применяется для очистки металлов — *электрорафинирования.*

---

* Помимо продуктов на катоде и на аноде, указанных ниже, обычно в конечном растворе образуется третий продукт (часто не менее промышленно важный). Так, при электролизе $CuSO_4$, кроме Cu и O_2, в конечном растворе получают H_2SO_4, а при электролизе NaCl, кроме H_2 и Cl_2, образуется также NaOH. При этом исходный электролит может расходоваться при электролизе его водного раствора полностью (HCl, $CuCl_2$) или частично ($CuSO_4$, NaCl), но может и не расходоваться вовсе (H_2SO_4, HNO_3, NaOH, Na_2SO_4). — *Прим. ред.*

При электрорафинировании меди в электролизер с раствором $CuSO_4$ устанавливают в качестве анодов пластины из очищаемой черновой (технической) меди с содержанием основного вещества не более 99 %, а в качестве катодов — пластины особо чистой меди. При прохождении тока в электролизере идут следующие электродные полупроцессы:

$$\text{окисление на аноде } Cu(\text{черновая}) - 2e^- = Cu^{2+}$$
$$\text{восстановление на катоде } Cu^{2+} + 2e^- = Cu\ (\text{особо чистая})$$

На аноде медь, подлежащая очистке, переходит в форме ионов Cu^{2+} в раствор (*анодное окисление*), а равное число ионов Cu^{2+} из раствора осаждается на катод (катодное восстановление). В отличие от электролиза с инертным анодом при электролизе с растворимым анодом на аноде не выделяется газообразный кислород.

При электрорафинировании меди примеси более благородных металлов (Ag, Au и др.) на растворимом аноде не окисляются и поэтому не переходят в раствор в форме катионов. Эти примеси собираются в виде слоя шлама на дне электролизера. Примеси менее благородных металлов (Pb, Fe, Zn и др.) также, как и медь, окисляются на аноде и переходят в раствор, но не восстанавливаются на катоде (и не загрязняют катодный продукт — очищенную медь), так как для разряда их катионов требуется более высокое напряжение, чем для разряда ионов Cu^{2+} (см. 8.8). Таким образом удается получить особо чистую медь — *электролитическую медь.*

Растворимые аноды используются в большинстве методов гальванотехники. Электролитическое производство покрытий металлами основано на *катодном восстановлении.* Покрываемое металлом изделие служит катодом в электролизной ячейке. В качестве анода используется металл, который применяется для покрытия. Это выгодно потому, что концентрация электролита в растворе остается примерно постоянной в течение всего процесса, так как число катионов этого металла, разряжаемых на катоде, восполняется за счет окисления того же числа атомов металла на аноде и перехода их в раствор в форме катионов.

Пример. При гальваническом серебрении применяют растворимый анод, изготовленный из серебра. Изделие, поверхность которого покрывается серебром, размещают в растворе соли серебра(I) и подсоединяют к отрицательному полюсу источника тока. Протекают следующие электродные полупроцессы:

$$\text{на аноде } Ag^0 - e^- = Ag^+$$
$$\text{на катоде } Ag^+ + e^- = Ag^0$$

Электролитическое нанесение оксидной (защитной) пленки на алюминий (получение *анодированного алюминия*, см. 13.4) основано на *анодном окислении.* Изделие из алюминия, на котором хотят получить защитную пленку, используется в качестве анода в растворе подходящего электролита, например, в разбавленном растворе серной кислоты, которая электролизу в этих условиях не подвергается и поэтому не расходуется (см. 8.8). На электродах проходит электролиз воды с образованием атомных водорода и кислорода; водород в виде H_2 выделяется на катоде, а атомный кислород реагирует

с материалом анода — алюминиевого изделия с образованием оксида алюминия:

$$2Al + 3O = Al_2O_3$$

В результате имеющаяся уже на поверхности алюминия естественная оксидная пленка искусственно утолщается; такая пленка хорошо предохраняет остальной металл от окисления.

Электролитическая обработка металлов является современным технологическим методом получения изделий из металлов, трудно поддающихся обработке резанием (высоколегированные стали, твердые металлы). Заготовку, предназначенную для обработки, и инструмент погружают в раствор электролита (какой-нибудь соли); заготовку подсоединяют к положительному полюсу источника тока, а инструмент — к отрицательному полюсу. На заготовке протекает анодное окисление, т. е. часть ее материала переходит в раствор (при этом на инструменте-катоде выделяется водород). Электрохимическим методом проводят обработку металлов сверлением, резанием, точением, зенкованием и шлифовкой.

8.10. НАПРЯЖЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

Для практического осуществления электролиза конкретного электролита необходимо определенное минимальное пороговое напряжение, значение которого тем выше, чем труднее разряжаются на электродах катионы и анионы. Это напряжение называется *напряжением разложения электролита.*

Напряжение разложения электролита — это минимальное напряжение между электродами, при котором начинает протекать электролиз.

Напряжение разложения должно быть, как минимум, равно разности электродных потенциалов, т. е. потенциалов разрядки анионов (на аноде) и катионов (на катоде) из растворов электролита:

$$\Delta E = E_{ан} - E_{кат}$$

При стандартных условиях водного раствора (25 °C, 101,3 кПа и молярная концентрация 1 моль/л) потенциалы разрядки равны стандартным потенциалам E° соответствующих окислительно-восстановительных пар.

Пример. Требуется определить напряжение разложения хлорида меди(II) $CuCl_2$ при электролизе его водного раствора. Электролиз этого электролита протекает следующим образом:

$$CuCl_2 = Cu^{2+} + 2Cl^-$$

$$\text{на аноде } 2Cl^- - 2e^- = Cl_2; \qquad E^\circ_{ан} = +1{,}358\text{В}$$

$$\underline{\text{на катоде } Cu^{2+} + 2e^- = Cu;} \qquad E^\circ_{кат} = +0{,}338\text{В}$$

$$CuCl_2 \xrightarrow{\text{электролиз}} Cu + Cl_2$$

Напряжение разложения $CuCl_2$ при стандартных условиях составит:

$$\Delta E^\circ_{CuCl_2} = E^\circ_{ан} - E^\circ_{кат} = +1{,}358 - (+0{,}338) = 1{,}020\text{В}$$

Таким образом, для начала протекания указанной реакции электролиза в стандартных условиях достаточно напряжение 1,02 В.

Практически напряжение разложения оказывается выше, чем рассчитанное ΔE°, так как каждая электролизная ячейка обладает внутренним сопротивлением. Если пренебречь этим обстоятельством, то с помощью значений E° (см. табл. 18 и 20) можно определить, какой из нескольких катионов или анионов при стандартных условиях будет разряжаться на катоде и аноде соответственно.

П р и м е р. Подвергают электролизу водный раствор, содержащий $CuCl_2$ и $FeCl_2$. Для $CuCl_2$ $\Delta E^\circ = +1{,}02$ В (см. выше). Напряжение разложения $FeCl_2$ равно:

$$FeCl_2 = Fe^{2+} + 2Cl^-$$

$$\text{на аноде } 2Cl^- - 2e^- = Cl_2; \qquad E^\circ_{ан} = +1{,}358\text{В}$$

$$\text{на катоде } Fe^{2+} + 2e^- = Fe; \qquad E^\circ_{кат} = -0{,}441\text{В}$$

$$FeCl_2 \xrightarrow{\text{электролиз}} Fe + Cl_2$$

$$\Delta E^\circ_{FeCl_2} = E^\circ_{ан} - E^\circ_{кат} = +1{,}358 - (-0{,}441) = 1{,}799\text{В}$$

Следовательно, на катоде будет осаждаться медь, а не железо, поскольку напряжение разложения хлорида меди(II) меньше (+1,020 В < +1,799 В).

Электрохимическим реакциям, протекающим при электролизе на электродах, препятствуют идущие более медленно предшествующие или последующие процессы. К таким процессам относятся прежде всего процессы переноса частиц в растворе (подход к электроду частиц, которые будут окисляться или восстанавливаться, удаление продуктов окисления или восстановления с поверхности электродов). Кроме того, медленно протекают процессы разрушения гидратной оболочки ионов (без разрушения гидратной оболочки катион, подошедший к катоду, не сможет разрядиться), а также последующие процессы объединения атомов в двухатомные молекулы таких газов, как H_2, O_2, Cl_2.

Вследствие протекания таких препятствующих электролизу процессов напряжение разложения электролита, при котором на электродах начинается выделение конечных электролитических продуктов, должно быть больше теоретически рассчитанного значения. Повышение напряжения, необходимого для развития процесса электролиза, называется *перенапряжением*. Как правило, перенапряжение обусловлено суммарным влиянием двух или нескольких указанных выше причин.

При наличии перенапряжения потенциал катода сдвигается в сторону меньших значений, а потенциал анода сдвигается в сторону больших значений.

В результате общая разность потенциалов и тем самым реальное напряжение разложения оказывается выше, чем теоретическое значение.

Значение перенапряжения зависит от природы электролита (т. е. от химической природы ионов, которые должны разряжаться), а также от природы электрода и состояния его поверхности.

Особое практическое значение имеет *перенапряжение водорода и кислорода*. В табл. 21 представлены минимальные значения перенапряжения

Таблица 21. Перенапряжение водорода и кислорода на некоторых электродах

Электрод	Перенапряжение водорода, В	Электрод	Перенапряжение кислорода, В
Платина (чернь)	0	Никель	+0,12
Палладий	0	Кобальт	+0,13
Золото	—0,02	Платина (чернь)	+0,24
Платина	—0,08	Железо	+0,24
Серебро	—0,10	Медь	+0,25
Никель	—0,14	Свинец	+0,30
Графит	—0,14	Серебро	+0,40
Железо	—0,17	Кадмий	+0,42
Медь	—0,19	Палладий	+0,42
Кадмий	—0,39	Платина	+0,44
Свинец	—0,40	Золото	+0,52
Цинк	—0,48		
Ртуть	—0,57		

водорода и кислорода на распространенных электродах (при наименьшей плотности тока).

Явление перенапряжения нежелательно потому, что оно приводит к повышенному расходу электроэнергии. Однако иногда явление перенапряжения оказывается полезным и позволяет провести такие электрохимические процессы, которые без перенапряжения не ведут к желательному результату. Так, гальваническое хромирование возможно потому, что наряду с влиянием концентрации электролита (см. 8.6) сказывается также влияние на процесс электролиза перенапряжения водорода. По этой же причине удается электролитически осаждать из водных растворов не только Pb, Sn и Ni, но и Fe, Cr и Zn (см. положение водорода в ряду разряжаемости катионов в разд. 8.8). С помощью электродов, на которых водород проявляет особенно высокое перенапряжение, например ртутного электрода, удается выделять из водных растворов даже такие неблагородные металлы, как Na (ртутный метод, см. 11.4).

Способность анионов к разрядке также в большой степени зависит от наличия перенапряжения. Так, если из водного раствора NaCl необходимо разряжать ионы Cl^-, а не OH^-, то применяют раствор электролита высокой концентрации; этому же способствует перенапряжение кислорода. Однако влияние перенапряжения не так велико, чтобы обеспечить разрядку фторид-ионов из водного раствора:

$$2F^- - 2e^- = F_2; \qquad E^\circ = +2,866$$

Поэтому газообразный фтор выделяется на аноде при электролизе только расплавов фторидов.

8.11. ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Между количеством электричества, потребляемом при электролизе, и массой вещества, выделяющегося на электроде, имеется зависимость, открытая в 1833 г. английским физиком Фарадеем.

Масса вещества, выделившегося на электроде при электролизе, пропорциональна количеству электричества, которое прошло через электролит:

$$m = A_e q$$

где m — масса вещества; A_e — коэффициент пропорциональности, называемый *электрохимической эквивалентной массой*; q — количество электричества.

Этот закон электролиза называется *первым законом Фарадея.*

Если массу вещества выразить в миллиграммах (мг), количество электричества — в кулонах (Кл), то единицей электрохимической эквивалентной массы A_e будет мг/Кл.

Поскольку количество электричества q (Кл) есть произведение силы электрического тока I (в амперах, А) на продолжительность электролиза τ (с), т. е. $q = I\tau$, первый закон Фарадея можно представить в виде:

$$m = A_e I\tau$$

Электрохимическая эквивалентная масса A_e представляет собой константу для каждого вещества в конкретной электрохимической реакции.

Электрохимическая эквивалентная масса есть отношение массы вещества, выделившейся при электролизе, к затраченному количеству электричества:

$$A_e = m/q$$

Пример. Электрохимическая эквивалентная масса серебра составляет 1,11817 мг/Кл. Это означает, что при пропускании через раствор соли, содержащей ионы Ag^+ (которые восстановятся до Ag), электрического тока силой 1 А в течение 1 с из раствора на катоде выделится 1,11817 мг серебра. (Электрохимическая эквивалентная масса серебра ранее применялась для определения единицы силы электрического тока — ампера.)

Фарадеем установлена также взаимосвязь между количествами различных веществ, выделяемыми на электродах с помощью одинакового количества электричества.

Количества двух различных веществ, которые выделяются на электродах с помощью одинакового количества электричества, обратно пропорциональны эквивалентным числам этих веществ:

$$n_A/n_B = z_B/z_A$$

где n_A и n_B — количества веществ А и В, выделенные на электродах; z_A и z_B — эквивалентные числа веществ А и В в электрохимических (окислительно-восстановительных) реакциях.

Этот закон электролиза известен как *второй закон Фарадея.*

Пример. Две электролизные ячейки, содержащие соответственно $CuSO_4$ и $AgNO_3$, соединены последовательно (рис. 66). При протекании электролиза на катодах будут разряжаться ионы Cu^{2+} ($z = 2$) и Ag^+ ($z = 1$). Количество меди, выделившееся при потреблении количества

Рис. 66. Последовательное соединение электролизных ячеек:
1 — катоды; *2* — аноды

электричества, за счет которого осаждается 1 моль серебра, составит:

$$n_{Ag}/n_{Cu} = z_{Cu}/z_{Ag}$$

$$n_{Cu} = n_{Ag}z_{Ag}/z_{Cu} = 1 \cdot 1/2 = 0,5 \text{ моль}$$

Зависимость, выраженная во втором законе Фарадея, физически объясняется тем, что 1 моль ($6 \cdot 10^{23}$) электронов разряжает

1 моль однозарядных ионов ($Ag^+ + e^- = Ag^0$)

0,5 моль двухзарядных ионов ($Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$)

$1/z$ моль z-зарядных ионов ($M^{z+} + ze^- = M^0$)

Практически удобнее использовать второй закон Фарадея, если ввести *эквивалентные количества веществ* n_{eq} (см. 2.7).

При расходе одного и того же количества электричества на электродах выделяются одинаковые эквивалентные количества различных веществ:

$$n_{eq\text{A}} = n_{eq\text{B}}$$

В такой формулировке второй закон Фарадея является следствием закона эквивалентов для электрохимических реакций.

Пример. Эквивалентные количества меди и серебра, выделяемые в результате электролиза (см. предыдущий пример), равны между собой:

$$n_{eq\,Ag} = n_{Ag}z_{Ag} = 1 \cdot 1 = 1 \text{ моль}$$

$$n_{eq\,Cu} = n_{Cu}z_{Cu} = 0,5 \cdot 2 = 1 \text{ моль}$$

Второй закон Фарадея позволяет перейти от количеств веществ к их массам (через молярные массы, см. 2.6):

$$m_A : m_B = M_A/z_A : M_B/z_B$$

Пример. Требуется определить массу меди, выделившейся при электролизе раствора $CuSO_4$, если известно, что в последовательно соединенной электролизной ячейке при потреблении того же количества выделилось 0,2157 г серебра.

Искомая масса составит:

$$m_{Cu} = m_{Ag}\,\frac{z_{Ag}M_{Cu}}{z_{Cu}M_{Ag}} = 0,2157\,\frac{1 \cdot 63,546}{2 \cdot 107,868} = 0,0636 \text{ г}$$

Исходя из определения эквивалентной массы (см. 2.7), уравнение второго закона Фарадея можно записать в виде:

$$M_{eq} = M/z, \quad \text{тогда} \quad m_A/m_B = M_{eq\,A}/M_{eq\,B}$$

Массы двух веществ, которые выделяются на электродах при потреблении одинакового количества электричества, прямо пропорциональны эквивалентным массам этих веществ.

Пример. Эквивалентные массы меди и серебра равны

$$M_{eq\,Cu} = 63,546/2 = 31,773 \text{ г/моль}; \qquad M_{eq\,Ag} = 107,868/1 = 107,868 \text{ г/моль}$$

Отношение их эквивалентных масс и отношение масс выделившихся тех же веществ (см. предыдущий пример) должны быть одинаковы:

$$M_{eq\ Cu}/M_{eq\ Ag} = 31{,}773/107{,}868 = 0{,}295; \qquad m_{Cu}/m_{Ag} = 0{,}0636/0{,}2157 = 0{,}295$$

Как следует из законов электролиза, количество электричества, необходимое для разрядки эквивалентного количества любого вещества 1 моль, одно и то же; оно соответствует 1 моль элементарных электрических зарядов. Это количество электричества — универсальная физико-химическая величина, называемая *постоянной Фарадея F*. Ее значение:

$$F = 9{,}648456 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}$$

Числовое значение постоянной F называют *числом Фарадея*. Для обычных химических расчетов достаточно использовать округленное значение, равное

$$F \approx 96\,485 \text{ Кл/моль} = 96\,485 \text{ А} \cdot \text{с/моль} = 26{,}8 \text{ А} \cdot \text{ч/моль}$$

Из определения постоянной Фарадея вытекает, что ее отношение к постоянной Авогадро соответствует значению элементарного электрического заряда (см. 4.2):

$$\frac{F}{N_A} = e = \frac{9{,}648456 \cdot 10^4 \text{ (Кл/моль)}}{6{,}022045 \cdot 10^{23} \text{ (моль}^{-1})} = 1{,}602189 \text{ Кл}$$

Электрохимическая эквивалентная масса вещества A_e зависит от электрохимической реакции и определяется как отношение:

$$A_e = M/(zF) = M_{eq}/F$$

Пример. Для ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} при их восстановлении до Fe^0 ($z = 2$ и 3 соответственно) значения A_e следующие:

$$A_e(Fe^{2+}) = \frac{5{,}5847 \cdot 10^4 \text{ (мг/моль)}}{2 \cdot 9{,}6485 \cdot 10^4 \text{ (Кл/моль)}} = 0{,}2894 \text{ мг/Кл}$$

$$A_e(Fe^{3+}) = \frac{5{,}5847 \cdot 10^4 \text{ (мг/моль)}}{3 \cdot 9{,}6485 \cdot 10^4 \text{ (Кл/моль)}} = 0{,}1929 \text{ мг/Кл}$$

Объединив все предыдущие уравнения, можно записать:

$$m = MI\tau/(zF)$$

По этому уравнению проводятся все расчеты, основанные на законах электролиза.

8.12. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Разрушение металлов и сплавов в результате протекания на их поверхности электрохимических реакций называется *электрохимической коррозией*.

Электрохимическая коррозия развивается при контакте металлов с раствором электролита.

При электрохимической коррозии на металле протекают одновременно два процесса: окисление металла — *анодный процесс*

$$M^0 - ne^- = M^{n+}$$

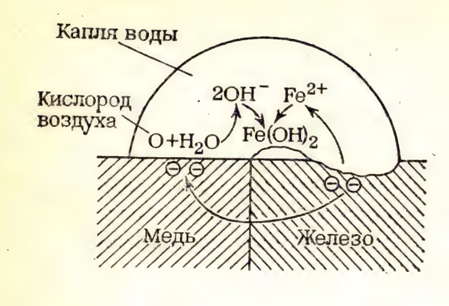


Рис. 67. Схема, поясняющая механизм контактной коррозии железа и меди в присутствии воды

и восстановление окислителя, например кислорода или катионов водорода (точнее катионов оксония) — *катодный процесс*

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^- \text{ (кислородная коррозия)}$$

$$2H_3O^+ + 2e^- = H_2 + 2H_2O \text{ (водородная коррозия)}$$

Кислородная коррозия протекает в нейтральных и основных растворах, а водородная коррозия — в кислых растворах (при $pH \leqslant 4$).

Электролитом может служить пленка воды, которая появляется вследствие конденсации влаги на поверхности любого металла. Скорость электрохимической коррозии зависит от электропроводности раствора электролита. Чистая вода — плохой проводник электричества, атмосферная вода проводит электрический ток значительно лучше в основном из-за химического растворения в ней диоксида углерода и образования электролита — угольной кислоты H_2CO_3. Кроме того, электропроводность атмосферной воды увеличивают промышленные газовые выбросы SO_2 (образуется в основном из серосодержащих примесей угля при его сжигании), вызывающие высокую кислотность атмосферной воды:

$$SO_2 \cdot H_2O + H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + H_3O^+; \qquad pH \ll 7$$

Коррозионная опасность промышленных отходящих газов велика.

Особенно коррозионно опасным может быть место контакта двух разнородных металлов. Электрохимическая коррозия, развиваемая при контакте двух металлов, имеющих разные потенциалы в данном электролите, называется *контактной*. Коррозия металла с более отрицательным потенциалом обычно усиливается, а коррозия металла с более положительным потенциалом замедляется. Для протекания контактной коррозии достаточно включений примеси на поверхности металла.

Пример. Процесс электрохимической коррозии в месте контакта железа и меди под действием атмосферной воды, содержащей растворенный кислород воздуха, протекает следующим образом (рис. 67). Железо окисляется до катионов железа(II), которые переходят в воду:

$$Fe^0 - 2e^- = Fe^{2+}$$

Электроны же переходят в медь и восстанавливают кислород до гидроксид-ионов:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$$

В воде ионы Fe^{2+} и OH^- взаимно осаждают друг друга в виде практически нерастворимого гидроксида железа(II):

$$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2$$

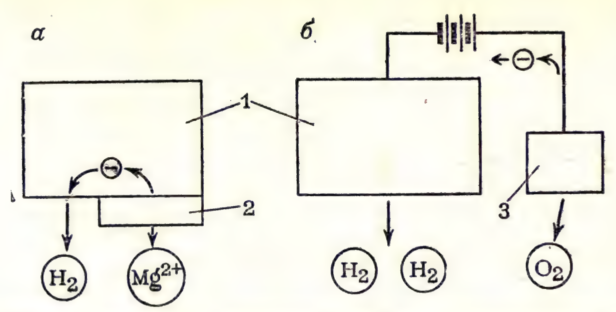


Рис. 68. Катодная защита от коррозии с помощью наложенного внешнего тока (*а*) и анода-протектора (*б*):

1 — катод- защищаемый металл (железо); *2* — анод- протектор (магний); *3* — вспомогательный анод (графит)

Затем атмосферный кислород окисляет часть гидроксида железа(II), а получающийся метагидроксид железа FeO(OH) с $Fe(OH)_2$ при высыхании капли образуют ржавчину — бурый рыхлый порошок:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 = 4FeO(OH) + 2H_2O$$

$$Fe(OH)_2 + 2FeO(OH) = \left(Fe^{II}Fe_2^{III}\right)O_4 + 2H_2O$$

Существуют различные способы защиты от коррозии, основанные на снижении агрессивности коррозионной среды, нанесении защитных покрытий и применении электрохимических методов — *электрохимическая защита* (рис. 68).

Один из видов электрохимической защиты — *катодная защита* заключается в том, что защищаемый металл соединяют с отрицательным полюсом внешнего источника постоянного тока, а положительный полюс — с вспомогательным материалом, который будет окисляться и тем самым защищать основной металл (см. рис. 68, *б*).

Другой вид электрохимической защиты — *протекторная защита* осуществляется путем присоединения к защищаемому металлу *протектора* — более активного (т. е. менее благородного металла), который легче окисляется и тем самым предохраняет основной металл от коррозии (см. рис. 68, *а*). Так, для защиты от коррозии изделий из железа и его сплавов в качестве протектора обычно применяют магний.

Электрохимическая защита используется в широких масштабах в судостроении.

9. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

9.1. ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

Химические реакции заключаются во взаимодействии реагентов с образованием *продуктов* (см. 1.9). Не следует, однако, полагать, что направление химической реакции только одно (реагенты → продукты). В действительности, химические реакции протекают и в прямом, и в обратном направлениях:

$$\text{Реагенты} \rightleftarrows \text{Продукты}$$

Все химические реакции, в принципе, обратимы.
Это означает, что в реакционной смеси осуществляется как взаимодействие реагентов (при этом образуются продукты), так и взаимодействие продуктов (при этом образуются реагенты). В этом смысле различие между реагентами и продуктами чисто условное; оно определяется записью уравнения обратимой реакции: слева от знака обратимости $\rightleftarrows$ записывают формулы реагентов, справа — формулы продуктов.

Пример. В закрытой реакционной системе, содержащей первоначально ртуть и кислород, могут протекать реакции:

$$2Hg + O_2 \longrightarrow 2HgO \qquad 2Hg \longrightarrow 2Hg + O_2$$

Таким образом, в данной системе развиваются одновременно протекающие два процесса, и суммарное уравнение обратимой реакции следует записать так:

$$2Hg + O_2 \rightleftarrows 2HgO$$

В соответствии с уравнением конкретной обратимой реакции различают *прямую реакцию*, протекающую по уравнению слева направо, и *обратную реакцию*, протекающую по уравнению справа налево.

В общем виде можно записать:

$$\text{Реагенты} \underset{\text{обратная реакция}}{\overset{\text{прямая реакция}}{\rightleftarrows}} \text{Продукты}$$

Конкретная запись обратной реакции часто определяется также тем, какие вещества были *исходными* при экспериментальном проведении реакции, а какие — *конечными*, т. е. образовавшимися в процессе ее протекания.

Пример. При нагревании исходного вещества карбоната магния образуются продукты разложения — оксид магния и диоксид углерода:

$$MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2$$

По мере протекания этой прямой реакции в закрытой системе накапливаются конечные вещества, что вызывает развитие обратной реакции между ними:

$$MgCO_3 \longleftarrow MgO + CO_2$$

Следовательно, обратимый процесс термического разложения карбоната магния записывается так:

$$MgCO_3 \underset{\text{обратная реакция}}{\overset{\text{прямая реакция}}{\rightleftarrows}} MgO + CO_2$$

Однако в качестве исходных веществ можно взять оксид магния и диоксид углерода, тогда уравнение синтеза карбоната магния следует записать так:

$$MgO + CO_2 \underset{\text{обратная реакция}}{\overset{\text{прямая реакция}}{\rightleftarrows}} MgCO_3$$

Направление протекания химической реакции определяется условиями ее проведения (температурой, давлением, концентрацией веществ).

Многие реакции имеют одно преимущественное направление и для проведения таких реакций в противоположном направлении требуются экстре-

мальные условия. В подобных реакциях происходит почти полное превращение реагентов в продукты.

П р и м е р. Железо и сера при умеренном нагревании реагируют между собой с образованием сульфида железа(II), FeS при таких температурах устойчив и практически не разлагается на железо и серу:

$$Fe + S \longrightarrow FeS$$

В химических реакциях, которые способны при заданных условиях протекать в обоих направлениях, не происходит взаимодействия веществ без остатка. Особенно это характерно для гомогенных реакций (реакции между газами, реакции в растворе).

П р и м е р. Реакция синтеза аммиака является обратимой

$$N_2 + 3H_2 \underset{\text{обратная реакция}}{\overset{\text{прямая реакция}}{\rightleftarrows}} 2NH_3$$

При 20 МПа ($\approx$200 атм) и 400 °C достигается максимальное и равное 36 % (по объему) содержание NH_3 в реакционной смеси. При дальнейшем повышении температуры вследствие усиленного протекания обратной реакции объемная доля аммиака в смеси уменьшается.

Прямая и обратная реакции протекают одновременно в противоположных направлениях.

Зависимость между прямой и обратной реакциями количественно выражается через *скорость реакции* (см. 9.3). Скорость химической реакции зависит от числа реагирующих (т. е. соударяющихся) частиц. В первый момент протекания обратимой реакции в системе содержатся только частицы исходных веществ (например, в синтезе аммиака — N_2 и H_2). Поэтому в первый момент протекает только прямая реакция, причем с очень высокой скоростью. При появлении частиц конечных веществ (в синтезе аммиака — NH_3) развивается обратная реакция, причем вначале с очень малой скоростью.

По мере протекания прямой реакции накапливается все большее число частиц конечных веществ, которые принимают участие в обратной реакции, поэтому скорость обратной реакции все больше возрастает. Одновременно снижается число частиц исходных веществ, и скорость прямой реакции все больше уменьшается. В результате в реакционной системе достигается состояние, при котором скорости прямой и обратной реакций равны (рис. 69). Такое состояние реакционной системы называется *состоянием химического равновесия*. При химическом равновесии обе реакции, прямая и обратная, продолжают протекать, следовательно, это равновесие *динамическое* (а не статическое), или *подвижное*.

Во всех обратимых реакциях скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции возрастает до тех пор, пока обе скорости не станут равными и не установится состояние равновесия.

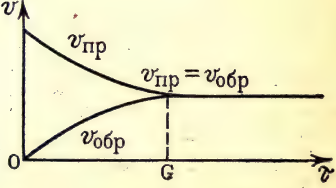


Рис. 69. Изменение во времени скорости прямой $v_{пр}$ и обратной $v_{обр}$ реакций до достижения состояния равновесия

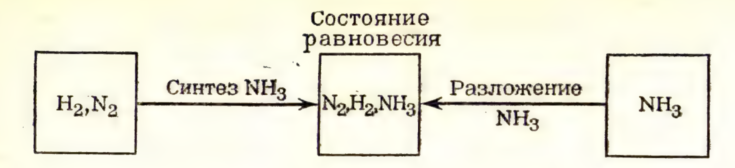


Рис. 70. Достижение состояния равновесия в реакции синтеза и разложения аммиака ($N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$)

Соотношение концентраций веществ, участвующих в реакции (реагентов, продуктов), в состоянии равновесия отвечает *положению равновесия.*

Пример. При обратимой реакции электролитической диссоциации (автопротолиза) воды лишь очень незначительная часть молекул воды вступает в эту реакцию (см. 7.4):

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad \text{или} \qquad H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Поэтому говорят, что положение равновесия находится в области недиссоциированных молекул H_2O.

Каждая химическая реакция, проводимая в определенных условиях, имеет присущее только ей положение равновесия.

Пример. При 400 °С и 20 МПа (≈ 200 атм) в реакции синтеза аммиака образуется 36 % (по объему) NH_3, а при 500 °С и 10 МПа (≈ 100 атм) — всего 10 % NH_3.

Для одних и тех же условий соответствующее положение равновесия не зависит от того, реагенты или продукты реакции были исходными веществами (рис. 70).

Выбор условий проведения обратимых реакций является практически важной проблемой для обеспечения эффективности химико-технологических процессов, т. е. для получения оптимального количества необходимых веществ.

9.2. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Положение химического равновесия зависит от следующих параметров реакции: температуры, давления и концентрации веществ. Влияние, которое оказывают эти факторы на химическую реакцию, подчиняются закономерности, которая была в общем виде высказана в 1884 г. французским физико-химиком Ле Шателье, подтверждена в том же году голландским физико-химиком Вант-Гоффом и в 1887 г. термодинамически обоснована немецким физиком Брауном. Поэтому эта закономерность называется принципом Ле Шателье — Вант-Гоффа — Брауна, или чаще короче — *принципом Ле Шателье.*

Современная формулировка принципа Ле Шателье такова:

если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие, то система перейдет в другое состояние равновесия так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия.

Таким образом, химическая система способна нивелировать влияние изменения внешних условий.

В принципе Ле Шателье речь идет о смещении состояния динамического химического равновесия, этот принцип называется также *принципом подвижного равновесия*, или *принципом смещения равновесия*.

Как указано выше, на положение равновесия при протекании обратимых химических реакций влияют температура, давление и концентрация веществ.

Влияние температуры. Все химические реакции протекают с изменением энтальпии (см. 3.1). В каждой обратимой реакции одно из ее направлений (прямая и обратная реакция) отвечает экзотермическому процессу, а другое — эндотермическому.

Пример. В реакции синтеза аммиака, изображаемой термохимическим уравнением

$$N_{2\,(г)} + 3H_{2\,(г)} \underset{\text{обратная реакция}}{\overset{\text{прямая реакция}}{\rightleftarrows}} 2NH_{3\,(г)}; \qquad \Delta H^\circ = -92 \text{ кДж}$$

прямая реакция — экзотермическая, а обратная реакция — эндотермическая.

Влияние изменения температуры на положение химического равновесия подчиняется следующим правилам:

при повышении температуры химическое равновесие смещается в направлении эндотермической реакции, при понижении температуры — в направлении экзотермической реакции.

Действительно, в каждой эндотермической реакции потребляется энергия в форме теплоты (кинетическая энергия превращается в химическую энергию). Реакционная система отзывается на внешнее воздействие — повышение температуры до тех пор, пока не установится новое положение равновесия. Наоборот, в каждой экзотермической реакции освобождается некоторое количество энергии в форме теплоты (химическая энергия превращается в кинетическую энергию). Реакционная система отзывается на внешнее воздействие — понижение температуры до тех пор, пока не установится новое положение равновесия.

Пример. При синтезе аммиака более низкая температура способствует образованию аммиака (экзотермическая реакция), а более высокая температура способствует обратной реакции — разложению аммиака (эндотермическая реакция):

t, °C	300	400	500	600	700
Объемная доля NH_3, %	63	36	18	8	4

Таким образом, положение равновесия при относительно низких температурах (300 °C) синтеза сдвинуто в сторону образования NH_3, а при относительно высоких температурах (700 °C) — в сторону образования смеси N_2 и H_2 (см. также 9.3).

Влияние давления. Во всех реакциях с участием газообразных веществ (реагентов, продуктов), сопровождающихся изменением объема за счет изменения количества вещества при переходе от реагентов к продуктам, на положение равновесия влияет давление в системе.

Влияние давления на положение равновесия подчиняется следующим правилам:

при повышении давления равновесие сдвигается в направлении образования веществ (реагентов или продуктов) с меньшим объемом;

при понижении давления равновесие сдвигается в направлении образования веществ (реагентов или продуктов) с большим объемом.

При изменении давления в реакционной системе развивается та реакция (прямая или обратная), которая ослабляет эффект внешнего воздействия.

Пример. При синтезе аммиака 1 моль азота и 3 моль водорода образуют 2 моль аммиака, т. е. одна объемная часть N_2 и три объемных H_2 дают только две объемные части NH_3:

$$\boxed{N_2} + \boxed{H_2} + \boxed{H_2} + \boxed{H_2} \rightleftarrows \boxed{NH_3} + \boxed{NH_3}$$

4 объема — 2 объема

Таким образом, при переходе от реагентов к продуктам объем газов уменьшается вдвое. Значит, при повышении давления равновесие должно пропорционально смещаться в сторону образования NH_3, о чем свидетельствуют следующие данные для реакции синтеза аммиака при 400 °C:

p, МПа	0,1	10	20	30	60	100
Объемная доля NH_3, %	0,4	26	36	46	66	80

При относительно высоких давлениях (80 МПа) положение равновесия соответствует области существования NH_3, а при относительно низких давлениях — смеси N_2 и H_2 (см. также 9.6).

Влияние концентрации. Влияние концентрации на состояние равновесия подчиняется следующим правилам:

при повышении концентрации одного из реагентов равновесие сдвигается в направлении образования продуктов реакции;

при повышении концентрации одного из продуктов реакции равновесие сдвигается в направлении образования реагентов.

Такое влияние проявляется при добавлении в реакционную смесь лишь одного реагента или продукта; количества же остальных реагентов или продуктов в момент добавления остаются неизменными и расходуются при последующем протекании прямой или обратной реакции до установления нового положения равновесия.

Примеры. 1. Контактный метод получения серной кислоты основан на возможно более полном превращении диоксида серы в триоксид:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

Для увеличения выхода SO_3 можно увеличить концентрацию SO_2 в реакционной смеси, однако это нерентабельно и экологически вредно (избыток SO_2 будет выбрасываться в атмосферу). Поэтому реакцию проводят при избытке в системе воздуха, обогащенного кислородом, в результате достигается большая степень конверсии SO_2 в SO_3.

2. В водном растворе хлорида меди(II) имеет место равновесие

$$\underset{\text{голубая окраска}}{Cu^{2+} + 3Cl^-} \rightleftarrows \underset{\text{зеленая окраска}}{[CuCl_3]^-}$$

Положение равновесия при низкой концентрации ионов Cl^- соответствует области существования реагентов; раствор окрашен в голубой цвет. При наличии избытка ионов Cl^- (например, при введении концентрирован-

ной хлороводородной кислоты) окраска раствора переходит в зеленую из-за усиления прямой реакции образования комплексов $[CuCl_3]^-$.

Подробнее о влиянии концентрации на протекание обратимых реакций см. 9.7 и 9.8.

9.3. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. КАТАЛИЗ

Для достижения химического равновесия при протекании обратимых реакций требуется определенный период времени, зависящий от природы веществ, составляющих реакционную систему. Если ионные реакции, как правило, протекают достаточно быстро, то время достижения равновесия многих газовых реакций, а также реакций между органическими соединениями значительное. Есть реакции, для которых состояние равновесия при 20 °C не достигается.

Пример. В реакции

$$2H_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftarrows 2H_2O_{(ж)}; \qquad \Delta H^\circ = -572 \text{ кДж}$$

равновесие при 20 °C сдвинуто в направлении прямой реакции. Поэтому вода при комнатной температуре не разлагается на H_2 и O_2. Однако смесь газообразных H_2 и O_2 может сохраняться в течение многих лет при 20 °C неизменной (без образования воды). Это означает, что скорость прямой реакции в таких условиях предельно мала.

⟨Раздел химии, изучающей скорости химических реакций, называется *химической кинетикой*. Скорость реакции, т. е. ее количественная интенсивность, на атомно-молекулярном уровне выражается числом актов реакции, происходящих в единицу времени в единице объема системы (подробнее см. 9.5)⟩.

Скорость реакции в гомогенной системе определяется как отношение изменения молярной концентрации к промежутку времени, за которое произошло это изменение:

$$v = \pm \Delta c/\Delta\tau$$

Изменение концентрации Δc имеет положительный знак для продуктов и отрицательный знак для реагентов.

Математически точнее выражать скорость реакции в данный момент времени в виде производной концентрации по времени:

$$v = \pm dc/d\tau$$

В соответствии с рекомендациями ИЮПАК приняты следующие величины, характеризующие кинетику реакции:

степень протекания реакции $d\zeta = dn/\nu$, где n — количество вещества (реагента, продукта), ν — стехиометрический коэффициент вещества в реакции;

скорость реакции, т. е. (скорость изменения степени протекания реакции) $v = d\zeta/d\tau$, где τ — время реакции;

скорость изменения концентрации вещества (ранее — скорость реакции) $v = dc/d\tau$, где $c = n/V$ — молярная концентрация вещества; V — объем реакционной смеси.⟩

Чтобы ускорить достижение состояния равновесия, требуется увеличить скорость реакции. Основными способами увеличения скорости реакции являются повышение температуры и введение катализатора.

Влияние температуры. Химические реакции, протекающие в гомогенных системах (смеси газов, жидкие растворы), осуществляются за счет соударений частиц. Однако не всякое столкновение частиц реагентов ведет к образованию продуктов. Только частицы, обладающие повышенной энергией — *активные частицы*, способны осуществить акт химической реакции. С повышением температуры увеличивается кинетическая энергия частиц и число активных частиц возрастает, следовательно,

химические реакции при высоких температурах протекают быстрее, чем при низких температурах.

Возрастание скорости реакции при нагревании в первом приближении подчиняется следующему правилу:

при повышении температуры на 10 К (или 10 °С) скорость химической реакции возрастает в два-четыре раза.

При значительном повышении температуры возрастание скорости реакции оказывается весьма существенным. Так, если скорость некоторой химической реакции при повышении температуры на 10 К возрастает в 2,6 раза, то при повышении температуры на 150 К скорость этой реакции возрастает в $2{,}6^{15}$ раз, т. е. в 1 677 260 раз!

Температура есть мера кинетической энергии частиц вещества (атомов, молекул, ионов). Чем быстрее перемещаются частицы, тем чаще они сталкиваются с другими частицами, в результате чего и происходит химическая реакция.

Энергия движения частиц уменьшается с понижением температуры. При температуре абсолютного нуля (0 К = —273,15 °С) подвижность частиц должна прекратиться, так что любые реакции станут невозможными. Однако нулевая температура по абсолютной (термодинамической) шкале недостижима на практике, возможно только асимптотическое бесконечное приближение к ней, поэтому нулевая скорость химической реакции — это абстракция.

Для обратимой химической реакции чем выше температура, тем быстрее достигается состояние равновесия.

Изменение температуры влияет и на положение равновесия (см. 9.2): повышение температуры приводит не только к более быстрому достижению состояния равновесия, но и к одновременному смещению положения равновесия в направлении эндотермической реакции.

П р и м е р. В следующих технологически важных процессах прямая реакция является экзотермической:

$$N_{2\,(г)} + 3H_{2\,(г)} \rightleftharpoons 2NH_{3\,(г)}; \qquad \Delta H^\circ = -92 \text{ кДж}$$

$$2SO_{2\,(г)} + O_{2\,(г)} \rightleftharpoons 2SO_{3\,(г)}; \qquad \Delta H^\circ = -198 \text{ кДж}$$

Для этих процессов повышение температуры способствует увеличению скорости реакции, вместе с тем необходимо понижение температуры для смещения положения равновесия в сторону образования продуктов (при высоких температурах продукты образуются быстро, но в малых количествах). Для проведения подобных процессов выбирается промежуточная температура, при

которой и скорость реакций будет достаточно велика, и положение равновесия соответствует области существования продуктов.

Влияние катализатора. Эффективный способ регулирования скорости реакции основан на применении катализаторов.

Катализаторы — это вещества, которые повышают скорость химической реакции.

Катализатор вступает во взаимодействие с реагентами с образованием промежуточного химического соединения и освобождается в конце реакции. Таким образом, катализатор не расходуется (или расходуется незначительно); поэтому в уравнение реакции формулу катализатора не записывают.

Ранее принятое определение катализатора как вещества, ускоряющего реакцию, но не участвующего в ней, не совсем верно. Катализатор принимает химическое участие в реакции, ускоряя взаимодействие веществ, но совсем (или почти совсем) не расходуется в результате реакции и не входит в состав ее продуктов.

Влияние, оказываемое катализаторами на химические реакции, называется *катализом.* Явление катализа распространено в природе и широко применяется в технологии. Каталитическому воздействию подвержено большинство химических реакций и число веществ, каталитически активных по отношению к химическим реакциям, весьма велико.

В отличие от эффекта, вызываемого повышением температуры, влияние катализатора не сказывается на положении химического равновесия, поскольку он в равной мере ускоряет и прямую, и обратную реакции и, таким образом, не вызывает смещения равновесия.

С помощью правильно подобранного (часто эмпирическим путем) катализатора удается значительно понизить температуру, при которой химическая реакция протекает с относительно высокой скоростью. Именно таким путем экзотермические реакции могут быть быстро приведены в состояние равновесия, при этом положение равновесия приходится на область существования продуктов. Использование катализатора совершенно необходимо для осуществления реакций, которые без катализатора не протекают при низких температурах, а при высоких температурах реагенты или продукты разлагаются.

Примеры важнейших каталитических промышленных процессов:

синтез аммиака (см. 15.3); окисление аммиака при получении азотной кислоты (см. 15.6); получение серной кислоты контактным способом (см. 16.6); гидрирование нефти и смол при высоком давлении (см. 29.1); синтез полиэтилена (см. 42.1); получение бутадиена в производстве синтетического каучука (см. 29.2); гидрогенизация при отверждении жиров (см. 32.6).

В качестве катализаторов используются разнообразные по химической природе и составу вещества: металлы (особенно переходные), оксиды металлов и неметаллов, основные и кислотные гидроксиды, комплексы переходных металлов и даже органические соединения. Особенно высоким каталитическим действием обладают некоторые смеси веществ — так называемые *смешанные катализаторы.*

Многие катализаторы обладают *специфическим действием,* т. е. ускоряют только определенную химическую реакцию из нескольких возможных реакций. Кроме того, с помощью различных катализаторов из одних и тех же

реагентов можно получать разные продукты. В этом случае из многих реакций ускоряется одна определенная реакция. Так, из смеси оксида углерода и водорода — водяного газа ($CO + H_2$) с участием катализатора на основе оксида кобальта образуются углеводороды, а при использовании катализаторов на основе оксида цинка или оксида хрома — метанол.

По агрегатному состоянию, в котором находятся катализатор и реагирующие вещества, следует отличать:

гомогенный катализ (катализатор образует с реагирующими веществами гомогенную систему, например, газовую смесь или жидкий раствор);

гетерогенный катализ (катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах; катализ идет на поверхности раздела фаз).

Обычно при проведении гетерогенного катализа реакционную смесь (газообразную или жидкую) пропускают через неподвижный слой зернистого твердого катализатора.

Способы действия катализаторов весьма многообразны. Катализаторы могут образовывать промежуточные продукты с реагентами, а по окончании всех стадий реакции такие катализаторы практически полностью возвращаются в свою исходную форму. Другие катализаторы служат переносчиком вещества в реакционной системе, так, например, переносится кислород в контактном способе получения серной кислоты. Каталитическое действие вещества в большой степени определяется состоянием и свойствами его поверхности, при этом особо важное значение имеют геометрические параметры кристаллической решетки и особое электронное строение вещества на его поверхности (наличие свободных валентностей, т. е. неспаренных электронов).

Существенно большую роль играют катализаторы в живой природе. В живых организмах все процессы регулируются катализаторами, называемыми *биокатализаторами*. Среди них следует отметить ферменты (энзимы), витамины и гормоны.

Катализ, о котором шла речь выше, вызывает ускорение химических реакций и потому более точно называется *положительным катализом*. Нередко требуется применение и таких веществ, при введении которых реакции (часто нежелательные) замедляются. Такой катализ следует назвать *отрицательным*. Вещества, снижающие скорость реакции, называют *ингибиторами*, *пассиваторами*, *стабилизаторами*. По способам воздействия на скорость реакций ингибиторы также разнообразны, как и положительные катализаторы.

Примером ингибиторов являются вещества, замедляющие коррозию металлов; они частично в результате адсорбции, частично в результате химических реакций образуют на обрабатываемой поверхности металлов защитные пленки. Ингибиторы применяются для предупреждения окисления жиров и смазочных масел, для замедления разложения малоустойчивых веществ, имеющих практически важное значение, в них добавляют стабилизаторы. Так, для пероксида водорода стабилизатором служат фосфаты натрия, для некоторых красителей — хроматы металлов.

9.4. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

Количественное описание обратимых реакций можно проводить с помощью закона действующих масс (закона действия масс), который был открыт

в 1867 г. норвежскими учеными — математиком Гульдбергом и химиком Вааге.

Гульдберг и Вааге нашли, что химическое действие вещества пропорционально его активной массе. Под активной массой они понимали концентрацию — частное от деления массы на объем. Гульдберг и Вааге имели в виду ту же величину, которую сегодня называют активностью, и которая приравнивается к аналитической концентрации в области малого содержания вещества.

Применительно к *простым гомогенным реакциям* типа $A + B \rightleftharpoons C + D$, в которых все стехиометрические коэффициенты равны единице, закон действующих масс формулируется так:

химическая реакция находится в состоянии равновесия, если отношение произведения концентраций продуктов к произведению концентраций реагентов достигает постоянного значения, характерного для этой реакции при данной температуре.

Математическое выражение закона действующих масс через концентрации веществ c или активности a для простых реакций запишется так:

$$\frac{c_C c_D}{c_A c_B} = K_c \qquad \text{или} \qquad \frac{a_C a_D}{a_A a_B} = K_a$$

В разд. 9.5 дан кинетический вывод этого уравнения, который, однако, относится не ко всем реакциям и для большинства сложных реакций просто невозможен. Тем не менее закон действующих масс универсальный и его можно использовать для расчетов независимо от сложности реакции.

Для проведения практических расчетов выражение закона действующих масс записывают через концентрации, соответствующие состоянию химического равновесия; такие концентрации обозначают формулами веществ, заключенными в квадратные скобки:

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \text{const} = f(T)$$

Величина K_c называется *константой равновесия.* Она зависит только от температуры.

Пример. Для обратимой гомогенной реакции конверсии оксида углерода водяным паром (конверсия водяного газа) константа равновесия равна

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \ (T = 800K)$$

$$K_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = 4$$

Обычно в законе действующих масс содержание каждого вещества задают его равновесной молярной концентрацией, выраженной в моль/л, но он может быть записан с указанием равновесных мольных долей x или равновесных парциальных давлений p веществ (см. 9.6).

Запись закона действующих масс через молярные концентрации удобна прежде всего для реакций, протекающих в растворах. Мольные доли более подходят для описания реакций между газообразными веществами.

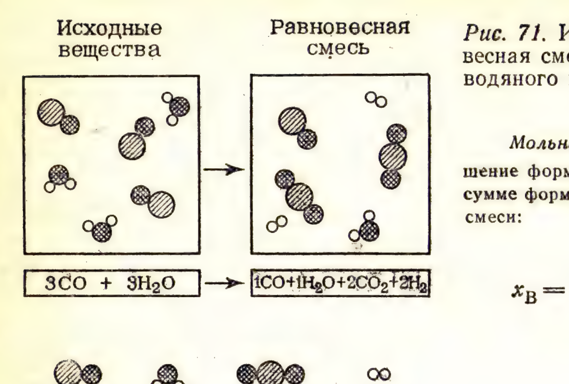


Рис. 71. Исходные вещества и равновесная смесь в реакции конверсии водяного газа при 800 К

Мольная доля вещества x_B — это отношение формульного количества вещества к сумме формульных количеств всех веществ смеси:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C + n_D} = \frac{n_B}{\sum n_{A-D}}$$

Применительно к обратимым газовым реакциям закон действующих масс передается следующим выражением:

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

$$K_x = \frac{x_C x_D}{x_A x_B} = \text{const} = f(T)$$

Пример. В реакции конверсии водяного газа состояние равновесия при 800 К установилось так, что из начальных количеств CO и H_2O, равных по 3 моль для каждого вещества, образовалось по 2 моль продуктов (CO_2 и H_2):

$$\underset{\text{исходные вещества}}{3CO + 3H_2O} \longrightarrow \underset{\text{равновесная смесь}}{CO + H_2O + 2CO_2 + 2H_2}$$

Наглядно это изображено на рис. 71. Равновесные мольные доли веществ в реакционной смеси равны (суммарное количество всех веществ составляет 6 моль):

$$x_{CO_2} = 2/6, \qquad x_{H_2} = 2/6, \qquad x_{CO} = 1/6 \quad \text{и} \quad x_{H_2O} = 1/6$$

откуда

$$K_x = \frac{x_{CO_2} x_{H_2}}{x_{CO} x_{H_2O}} = \frac{(2/6)\cdot(2/6)}{(1/6)\cdot(1/6)} = 4 \ (T = 800\text{K})$$

Для *сложных гомогенных реакций*, в уравнениях которых коэффициенты при формулах веществ (стехиометрические коэффициенты) не равны единице, в выражении закона действующих масс следует учитывать эти коэффициенты.

Коэффициенты уравнения химической реакции в выражении закона действующих масс выступают в качестве показателей степеней соответствующих равновесных концентраций.

Для гомогенной реакции

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

выражение для закона действующих масс записывается в виде

$$K_c = \frac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b} = \text{const} = f(T)$$

П р и м е р. Для обратимой реакции синтеза аммиака константа равновесия равна:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

Для каждой химической реакции при T = const величина K_c имеет вполне определенное, присущее только этой реакции значение и при изменении температуры значение K_c данной реакции меняется (см. 9.6). Константа равновесия реакций может быть рассчитана по экспериментальным данным; для многих реакций значения K_c приведены в справочниках.

В выражении закона действующих масс концентрации продуктов стоят в числителе, а концентрации реагентов — в знаменателе, поэтому действительны следующие утверждения:

чем выше константа равновесия, тем в большей степени в равновесной реакционной смеси преобладают продукты;

чем ниже константа равновесия, тем в большей степени в равновесной реакционной смеси преобладают реагенты.

Для гомогенных реакций типа

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

и всех других реакций, в которых суммарное количество продуктов равно суммарному количеству реагентов, справедливы следующие закономерности:

в равновесной реакционной смеси

при $K_c > 1$ преобладают продукты, концентрация продуктов выше концентрации реагентов;

при $K_c = 1$ концентрации реагентов и продуктов одинаковы;

при $K_c < 1$ преобладают реагенты, концентрация реагентов выше концентрации продуктов.

Эти же выводы получаются при подстановке соответствующих значений K_c в выражение для расчета стандартной энергии Гиббса реакции (см. 3.6).

Если в обратимой реакции, помимо газов, принимают участие твердые и малолетучие жидкие вещества, то выражение закона действующих масс принимает вид:

$$A_{(г)} + B_{(т)} \rightleftarrows C_{ж} + D_{(г)}$$

$$K_c = [D]/[A] = \text{const} = f(T)$$

Концентрации твердых и жидких веществ, равные отношению плотности вещества ρ к его молярной массе M

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m/M}{m/\rho} = \frac{\rho}{M} = \text{const} = f(T)$$

включены как константы при T = const в величину K_c и поэтому отсутствуют в правой части выражения для закона действующих масс.

П р и м е р. Выражениями для K_c следующих реакций будут:

$$C_{(т)} + CO_{2(г)} \rightleftharpoons 2CO_{(г)}; \qquad K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

$$MgCO_{3(т)} \rightleftharpoons MgO_{(т)} + CO_{2(г)}; \qquad K_c = [CO_2]$$

$$H_2O_{(г)} + SO_{3(г)} \rightleftharpoons H_2SO_{4(ж)}; \qquad K_c = \frac{1}{[H_2O][SO_3]}$$

Таким же образом в растворе не учитываются твердые фазы (осадки):

$$Ca^{2+} + 2F^- \rightleftharpoons CaF_{2(т)}; \qquad K_c = 1/[Ca^{2+}][F^-]^2$$

$$Cu^{2+} + Zn_{(т)} \rightleftharpoons Cu_{(т)} + Zn^{2+}; \qquad K_c = [Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$$

9.5. КИНЕТИЧЕСКИЙ ВЫВОД ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Руководствуясь кинетической теорией газов, можно провести вывод закона действующих масс. Кинетическая теория газов объясняет протекание химических реакций, исходя из энергии движения — кинетической энергии молекул. При непрерывном перемещении молекул постоянно происходят их попарные соударения. Если энергия сталкивающихся молекул достаточно большая, то их столкновение приведет к химическому взаимодействию. Избыточная энергия по сравнению со средней энергией, которой обладают молекулы, вступающие в химическое взаимодействие при столкновении, называется *энергией активации.* Молекулы, обладающие энергией активации, называются *активными.* Поскольку одновременные столкновения трех и большего числа молекул весьма редки и поэтому маловероятны как причина химического взаимодействия, то можно считать, что элементарный акт химической реакции отвечает уравнению

$$A + B \underset{\text{обратная реакция}}{\overset{\text{прямая реакция}}{\rightleftarrows}} C + D$$

Вероятность столкновения молекул A и B возрастает при увеличении концентрации веществ A и B. Если в определенном объеме реакционной системы содержится только по одной молекуле A и B, то вероятность их столкновения чрезвычайно низка. Однако эта вероятность за тот же промежуток времени возрастает в десять раз, если отношение A : B станет равным 10 : 1 (или 1 : 10), или в 100 раз при отношении A : B = 10 : 10 (рис. 72).

Повышение числа столкновений A — B одновременно приводит к возрастанию скорости реакции (см. 9.1, 9.3).

Скорость химической реакции возрастает с повышением концентраций веществ, участвующих в реакции.

Для скоростей прямой и обратной реакций действительны выражения

$$v_{пр} = k_{пр}c_A c_B \qquad \text{и} \qquad v_{обр} = k_{обр}c_C c_D$$

показывающие, что скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих или образующихся веществ. Коэффициенты пропорциональности в этих выражениях $k_{пр}$ и $k_{обр}$ называются *константами скорости реакций.* Каждой реакции отвечает свое значение константы скорости. Для конкретной реакции

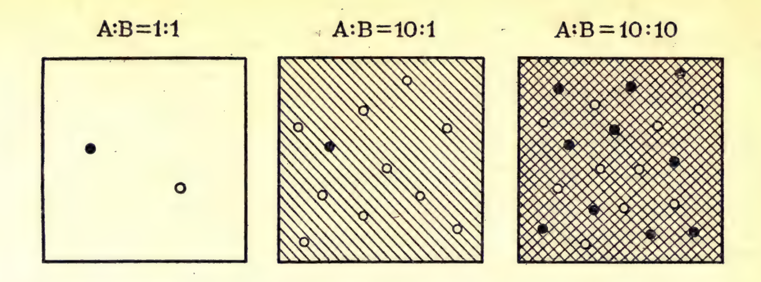


Рис. 72. Схема, иллюстрирующая вероятность соударения молекулами веществ А и В в зависимости от концентраций веществ (за одно и то же время):

а — 1 соударение А—В; *б* — 10 соударений А—В; *в* — 100 соударений А—В

константа скорости растет при повышении температуры.

Возрастание энергии движения молекул с повышением температуры находит отражение в том, что увеличивается число и частота взаимостолкновений и тем самым растет скорость реакции.

В начальный период протекания обратимой реакции скорость ее прямой реакции будет значительно превышать (на несколько порядков) скорость обратной реакции, $v_{пр} \gg v_{обр}$. По мере протекания прямой реакции концентрации исходных веществ А и В уменьшаются, следовательно, постоянно понижается и скорость прямой реакции. Одновременно с этим увеличиваются концентрации конечных веществ С и D, поэтому постоянно повышается скорость обратной реакции.

Общая скорость обратимой реакции, т. е. наблюдаемая экспериментально степень превращения веществ в единицу времени, оказывается равной разности между скоростями прямой и обратной реакций:

$$v = v_{пр} - v_{обр}$$

Поскольку скорости прямой и обратной реакций непрерывно изменяются противоположным образом, то в какой-то момент времени протекания реакции обе скорости обязательно должны сравняться $v_{пр} = v_{обр}$. В результате общая скорость обратимой реакции становится равной нулю, $v = 0$. Однако это не означает, что при $v = 0$ обратимая реакция прекращается, продолжает осуществляться взаимодействие реагентов — прямая реакция со скоростью $v_{пр} > 0$ и взаимодействие продуктов — обратная реакция со скоростью $v_{обр} > 0$, но при этом $v_{пр} = v_{обр}$ и оба направления реакции как бы компенсируют друг друга. Именно вследствие уравнивания скоростей прямой и обратной реакций и достигается состояние равновесия. После установления равновесия концентрации всех участвующих в реакции веществ (реагентов, продуктов) далее не изменяются при $T = \text{const}$, они принимают вполне определенные для конкретной реакции равновесные значения [A], [B], [C] и [D].

Выражения для скоростей прямой и обратной реакций в состоянии равновесия записываются так:

$$v_{пр} = k_{пр}[A][B] \quad \text{и} \quad v_{обр} = k_{обр}[C][D]$$

Отсюда при $v_{пр} = v_{обр}$

$$k_{пр}[A][B] = k_{обр}[C][D] \qquad \text{или} \qquad \frac{k_{пр}}{k_{обр}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K_c$$

Полученное выражение есть закон действующих масс для состояния химического равновесия обратимых реакций типа $A + B \rightleftharpoons C + D$.

Применительно к реакциям других типов, т. е. более сложным по числу реагирующих частиц, возможен лишь формальный перенос приведенного выше кинетического вывода закона действующих масс. Так, реакция синтеза аммиака $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ относится к типу $A + 3B \rightleftharpoons 2C$. Исходя из уравнений сложных обратимых реакций, нельзя сделать кинетический вывод, что для осуществления акта прямой реакции необходимо одновременное столкновение четырех молекул ($A + 3B$). Такие реакции протекают через несколько элементарных этапов, обычно включающих попарные соударения реагирующих частиц (механизмы таких реакций сложны и изучены еще недостаточно).

Выражение закона действующих масс для сложных обратимых реакций имеет вид:

$$A + B + C \rightleftharpoons L + M + N$$

$$K_c = \frac{[L][M][N]}{[A][B][C]} = \text{const} = f(T)$$

Если принять, что вещества B и C — это одно и то же вещество B, а вещества L, M и N — это одно и то же вещество M, то уравнение реакции преобразуется к виду:

$$A + B + B \rightleftharpoons M + M + M \qquad \text{или} \qquad A + 2B \rightleftharpoons 3C$$

(т. е. это уравнение совпадает с указанным выше типом реакций, подобным синтезу NH_3).

Применительно к таким реакциям выражение закона действующих масс также математически видоизменяется:

$$K_c = \frac{[M][M][M]}{[A][B][B]} \qquad \text{или} \qquad K_c = \frac{[M]^3}{[A][B]^2}$$

Ясно видно, что в выражении для константы равновесия коэффициенты уравнения реакции выступают в качестве показателей степени у концентрации соответствующих веществ.

9.6. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Влияние температуры на химическое равновесие

Качественное объяснение влияния температуры на положение химического равновесия реакции дает принцип Ле Шателье (см. 9.2). Количественно это влияние проявляется в том, что константа равновесия конкретной реакции для каждой фиксированной температуры имеет свое, определенное значение, т. е. $K_c = f(T)$.

При повышении температуры константа равновесия уменьшается для экзотермических реакций и увеличивается для эндотермических реакций.

Примеры. 1. Обратимая реакция конверсии водяного газа в прямом направлении экзотермична:

$$CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftarrows CO_{2(г)} + H_{2(г)}; \qquad \Delta H^\circ = -41 \text{ кДж}$$

Константа равновесия этой реакции

$$K_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

уменьшается с повышением температуры:

t, °C	27	127	327	527	727	1727
K_c	8700	1670	24,2	4,1	1,4	0,2

2. Обратимая реакция прямого синтеза монооксида азота в прямом направлении эндотермична:

$$N_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftarrows 2NO_{(г)}; \qquad \Delta H^\circ = +182 \text{ кДж}$$

Константа равновесия этой реакции, выраженная через парциальные давления (см. 9.6)

$$K_p = \frac{p^2_{NO}}{p_{N_2}p_{O_2}}$$

увеличивается с повышением температуры:

t, °C	727	1727	2727	3727
K_p	$6{,}8 \cdot 10^{-9}$	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	$8{,}3 \cdot 10^{-2}$

Эти и подобные им данные отражают принцип Ле Шателье, согласно которому

для обратимой химической реакции при повышении температуры в равновесной реакционной смеси увеличивается содержание реагентов при экзотермической реакции и содержание продуктов при эндотермической реакции.

Влияние концентрации на химическое равновесие

Если в реакционной смеси, находящейся в состоянии равновесия при $T = \text{const}$, за счет внешнего воздействия изменяется концентрация одного из веществ, участвующих в реакции, то состояние равновесия нарушается. Скорости прямой и обратной реакций не будут равны, общая обратимая реакция получит дальнейшее развитие и будет протекать до тех пор, пока снова не восстановится равенство $v_{пр} = v_{обр}$ и не установится новое состояние равновесия, отличающееся по своему положению от первоначального (до внешнего воздействия). При этом значение константы равновесия остается постоянным, если не изменяется температура.

С позиций закона действующих масс можно утверждать:

при изменении концентрации одного из веществ, участвующих в реакции, химическое равновесие сдвигается в таком направлении, чтобы отношение произведения новых равновесных концентраций продуктов к произведению новых равновесных концентраций реагентов стало равным константе равновесия.

Пример. Если при конверсии водяного газа

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2; \qquad K_c$$

искусственно увеличить в равновесной смеси концентрацию пара воды, то состояние равновесия обязательно нарушится (в выражении для константы равновесия увеличится знаменатель):

$$K_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \text{const} \ (T = \text{const})$$

При этом соотношение концентраций (уже неравновесных) становится меньше значения K_c; развивается прямая реакция, в результате которой увеличиваются концентрации продуктов и уменьшаются концентрации реагентов до таких значений, пока их соотношение снова не достигнет значения K_c. Новые равновесные концентрации всех веществ станут другими, положение равновесия сдвинется в сторону образования продуктов. Именно таким способом добиваются увеличения выхода водорода при промышленном использовании водяного газа: процесс проводят при избытке пара воды. К тому же выводу можно прийти, исходя из принципа Ле Шателье (см. 9.2).

Следует принять во внимание, что процентное содержание продуктов в равновесной реакционной смеси будет максимальным, если реагенты берутся в стехиометрическом отношении, например, 1 моль CO на 1 моль H_2O. Избыток пара воды разбавляет смесь и тем самым уменьшает содержание продуктов в процентном отношении.

Пример. Объемный состав равновесной смеси при конверсии водяного газа (800 К) при стехиометрическом отношении исходных веществ ($CO : H_2O = 1 : 1$) и при избытке пара воды ($CO : H_2O = 1 : 2$) составляет:

	$CO : H_2O = 1 : 1$	$CO : H_2O = 1 : 2$
CO	16,67 %	10,53 %
H_2	16,67 %	24,81 %
CO_2	33,33 %	32,33 %
H_2	33,33 %	32,33 %
	100 %	100 %

Следовательно, при избытке пара воды процентное содержание продуктов ниже. Расчет объема водорода, образующегося при стехиометрическом соотношении исходных веществ (по 100 м³ CO и H_2O) и нестехиометрическом соотношении (100 м³ CO и 200 м³ H_2O), дает такие результаты:

	$CO : H_2O = 1 : 1$	$CO : H_2O = 1 : 2$
Объем реакционной смеси	200 м³	300 м³
Объем водорода	66,67 м³	97,00 м³

Таким образом, при проведении процесса в условиях избытка одного из реагентов абсолютный выход водорода увеличивается.

Влияние давления на химическое равновесие

В обратимых реакциях с участием газообразных веществ между давлением и концентрацией существует взаимосвязь.

Давление газовых смесей определяется *законом Дальтона*;

общее давление газовой смеси есть сумма парциальных давлений отдельных газов.

Под *парциальным давлением* понимается давление газа, входящего в состав смеси, которое создавал бы этот газ, если бы он один при этой же температуре занимал объем, равный объему газовой смеси.

В газовой смеси парциальное давление каждого газа пропорционально числу молекул, содержащихся в данном объеме смеси.

Следовательно, парциальные давления газов в смеси являются мерами их концентраций. В выражении закона действующих масс применительно к газовым реакциям вместо концентраций могут быть указаны парциальные давления газов.

Пример. Для обратимой реакции конверсии водяного газа

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \ (T = \text{const})$$

выражение для константы равновесия можно записать так:

$$K_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} \quad \text{и} \quad K_p = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}}$$

Если общее давление равновесной смеси удвоить, то удвоятся и парциальные давления газов:

$$K_p = \frac{2p_{CO_2} 2p_{H_2}}{2p_{CO} 2p_{H_2O}} = \text{const}$$

т. е. повышение давления не оказывает влияния на положение равновесия в этой реакции.

Для обратимых газовых реакций, которые протекают без изменения количества вещества (при переходе от реагентов к продуктам), и, следовательно, без изменения общего объема смеси при $T = \text{const}$, изменение давления не влияет на положение равновесия.

Для таких реакций, в которых $\sum n_{\text{реаг}} = \sum n_{\text{прод}}$, например, для гомогенных газовых реакций типа

$$A \rightleftarrows B, \quad A + B \rightleftarrows 2C \quad \text{и} \quad A + B + C \rightleftarrows D + 2E$$
$$\sum n = 1 \qquad \sum n = 2 \qquad \sum n = 3$$

значения K_c и K_p всегда равны между собой.

Иначе проявляется влияние давления на равновесие обратимых газовых реакций, которые протекают с изменением количества продуктов (по сравнению с количеством реагентов).

Пример. В реакции синтеза аммиака

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 \ (T = \text{const})$$

участвует 4 моль реагентов и только 2 моль продуктов. Поскольку 1 моль каждого газа (считая все газы идеальными, см. 2.10) занимает один и тот же объем при $T = \text{const}$, то значит, эта реакция идет с уменьшением объема в два раза.

Для обратимых газовых реакций, которые протекают с изменением количества вещества (при переходе от реагентов к продуктам), и, следовательно,

с изменением объема смеси, изменение давления вызывает смещение положения равновесия.

Для таких реакций константа равновесия, выраженная через парциальные давления, K_p имеет значение, отличное от значения K_c. Между этими константами существует следующее соотношение, выведенное из уравнения состояния идеального газа (см. 2.11):

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

где Δn — изменение количества вещества при переходе от реагентов к продуктам, равное $\Delta n = \sum n_{\text{прод}} - \sum n_{\text{реаг}}$. Для реакции синтеза аммиака $\Delta n = -2$.

Направление, в котором сместится равновесие в таких реакциях, качественно можно определить по принципу Ле Шателье (см. 9.2). Количественную оценку смещения равновесия проводят по закону действующих масс.

Пример. В реакции прямого синтеза аммиака

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 \ (T = \text{const})$$

$$K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} p^3_{H_2}} = \text{const}$$

при повышении общего давления системы в два раза увеличиваются вдвое и все парциальные давления газов. Тогда соотношение парциальных давлений, составленное аналогично выражению для K_p, станет равным:

$$\frac{2p^2_{NH_3}}{2p_{N_2} 2p^3_{H_2}} = \frac{1}{4} \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} p^3_{H_2}} = \frac{1}{4} K_p$$

Полученное соотношение равно не величине K_p, а лишь $0{,}25K_p$, что означает нарушение состояния равновесия, т. е. парциальные давления газов становятся неравновесными.

Таким образом, для обратимых газовых реакций, которые протекают с изменением количества вещества (при переходе от реагентов к продуктам), и, как следствие, с изменением объема системы, при каждом изменении давления меняется соотношение парциальных давлений веществ, участвующих в реакции, составленное аналогично выражению закона действующих масс. Тем самым система выходит из состояния равновесия и в ней развивается такая реакция (прямая или обратная), которая приведет к новому состоянию равновесия. При этом парциальные давления будут изменяться до новых значений равновесных давлений, соотношение между которыми станет снова равным значению K_p.

Изменение парциальных давлений отдельных газов отражает изменение их содержания в реакционной смеси, т. е. приводит к дополнительному протеканию прямой или обратной реакции до установления в системе нового состояния равновесия. Происходит явление, которое и называется смещением положения равновесия.

Если соотношение неравновесных парциальных давлений, составленное в соответствии с законом действующих масс,

меньше константы K_p, то равновесие сдвигается в направлении образования продуктов (их парциальные давления входят в числитель соотношения);

больше константы K_p, то равновесие сдвигается в направлении образования реагентов (их парциальные давления входят в знаменатель соотношения).

Пример. В обратимой реакции синтеза аммиака (см. выше) в результате повышения давления соотношение парциальных давлений увеличивается и снова достигает значения K_p вследствие последующего повышения парциального давления аммиака (стоит в числителе). Таким образом, в системе развивается прямая реакция, которая смещает положение равновесия в направлении образования аммиака.

Наоборот, если в обратимых газовых реакциях, которые протекают в прямом направлении с увеличением количества конечного вещества и, следовательно, общего объема системы, повышать общее давление, то соотношение парциальных давлений становится большим, чем значение K_p. Реакция приходит к новому положению равновесия тем, что увеличиваются парциальные давления реагентов, стоящие в знаменателе. Это означает дополнительное протекание реакции в обратном направлении, в связи с чем повышение давления в технологии таких процессов не представляет интереса (уменьшается выход продуктов).

9.7. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В водных растворах слабых электролитов (см. 7.2) устанавливается состояние химического равновесия между молекулами веществ и их ионами. По теории электролитической диссоциации Аррениуса такие равновесия называются *ионными*.

Для слабых электролитов AB, подвергающихся в водном растворе электролитической диссоциации, согласно закону действующих масс выполняется соотношение:

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^-$$

$$K_д = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \text{const} = f(T)$$

Величина $K_д$ является количественной характеристикой обратимого процесса диссоциации и называется *константой диссоциации*. Как и константа любого другого равновесия, величина $K_д$ зависит только от температуры.

Любая диссоциация сопровождается разрывом химических связей и поэтому относится к эндотермическим процессам. По принципу Ле Шателье положение ионного равновесия в растворе при повышении температуры сдвигается в направлении образования ионов, т. е. развивается процесс, связанный с поглощением системой энергии в форме теплоты.

С повышением температуры электролитическая диссоциация усиливается.

Эта зависимость выражается в повышении значения $K_д$ (увеличивающиеся при диссоциации равновесные концентрации ионов стоят в числителе выражения для $K_д$).

Изменение концентрации растворенного вещества влияет на положение ионного равновесия. Если концентрация вещества, т. е. содержание в растворе недиссоциированных молекул АВ, увеличивается, то соотношение концентраций молекул и ионов, составленное аналогично выражению для $K_д$, приобретает меньшее значение (концентрация вещества входит в знаменатель выражения для $K_д$). Ионные реакции протекают практически мгновенно, следовательно, состояние равновесия быстро снова устанавливается за счет того, что усиливается диссоциация молекул АВ. Соотношение концентраций снова принимает значение $K_д$, а положение равновесия смещается в направлении образования ионов (в сторону прямой реакции).

Кроме величины $K_д$, обратимый процесс электролитической диссоциации характеризуется *степенью диссоциации* α (см. 7.3). Эта величина зависит от температуры и аналитической концентрации электролита в растворе c_{AB}.

Зависимость степени диссоциации электролита от концентрации его в растворе называется *законом разбавления Оствальда* (выведен в 1888 г. немецким физико-химиком Оствальдом). Для реакции диссоциации электролита АВ математическое выражение этого закона имеет вид:

$$K_д = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c_{AB} = \text{const} = f(T)$$

Если значение α достаточно мало по сравнению с единицей (очень слабые электролиты), то можно пользоваться приближенной формулой закона разбавления:

$$K_д = \alpha^2 c_{AB} = \text{const} \ \ (\alpha \to 0)$$

Отсюда следует, что

при увеличении концентрации электролита степень диссоциации α уменьшается;

при уменьшении концентрации электролита, т. е. при разбавлении раствора, степень диссоциации α увеличивается.

На первый взгляд проявляется кажущееся противоречие во влиянии концентрации на положение равновесия и степень диссоциации: при увеличении концентрации c_{AB}, с одной стороны, положение равновесия смещается в направлении образования продуктов (электролитическая диссоциация усиливается), а с другой стороны — степень диссоциации уменьшается. Это противоречие объясняется следующим образом. При внесении в раствор дополнительного количества вещества АВ протекает диссоциация некоторого дополнительного числа молекул АВ (вследствие чего положение равновесия сдвигается вправо при постоянстве величины $K_д$), однако диссоциируют не все дополнительно введенные молекулы АВ. Поэтому число продиссоциированных молекул АВ возрастает в меньшей мере, чем общее их число в растворе и отношение этих чисел, т. е. степень диссоциации α, уменьшается по сравнению со значением α в более разбавленном растворе. Именно это и утверждает закон разбавления Оствальда.

Изменение концентрации одного из образующихся при диссоциации ионов также влияет на положение равновесия. Если увеличить концентрацию одного из ионов, то развивается обратная реакция, образуется дополнительное количество недиссоциированных молекул АВ и положение равновесия смещается в сторону реагентов, т. е.

введение одноименных ионов ослабляет диссоциацию слабых электролитов.

Приближенную формулу закона разбавления Оствальда можно преобразовать, введя в нее выражение для степени диссоциации

$$\alpha = c_{\text{дисс}}/c_{\text{AB}}; \qquad K_{\text{д}} = \alpha c_{\text{дисс}}$$

где $c_{\text{дисс}}$ — концентрация ионов A^+ или B^-.

Полученное выражение для $K_{\text{д}}$ означает, что

Введение одноименных ионов уменьшает степень диссоциации слабых электролитов.

Таким образом, и положение ионного равновесия, и степень диссоциации электролитов уменьшаются при возрастании концентрации одноименных ионов (либо катионов, либо анионов). Введением одноименных ионов часто пользуются для подавления процесса диссоциации.

Слабые электролиты встречаются, в основном, среди кислот и оснований по Аррениусу (лишь очень редко они отвечают другим типам веществ, например бинарным соединениям $HgCl_2$ и $CuCl_2$).

Обратимые реакции диссоциации слабых кислот по Аррениусу характеризуются *константами диссоциации кислот* $K_{\text{дк}}$. Значения константы диссоциации кислоты $K_{\text{дк}}$ совпадают со значениями константы кислотности $K_{\text{к}}$ данных сопряженных пар в протонной теории Бренстеда (см. 7.10).

П р и м е р. Диссоциация двухосновной угольной кислоты, протекающая в две стадии, характеризуется следующими константами (при 25 °С):

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-; \qquad K_{\text{дк, 1}} = 4{,}27 \cdot 10^{-7}$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}; \qquad K_{\text{дк, 2}} = 4{,}68 \cdot 10^{-11}$$

Такими же по значению константами характеризуется протолиз угольной кислоты по Бренстеду:

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+; \qquad K_{\text{к}} = 4{,}27 \cdot 10^{-7}, \qquad pK_{\text{к}} = 6{,}37$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+; \qquad K_{\text{к}} = 4{,}68 \cdot 10^{-11}, \qquad pK_{\text{к}} = 10{,}33$$

Чем выше значение $K_{\text{дк}}$ одноосновной кислоты или $K_{\text{дк, 1}}$ многоосновной кислоты, тем больше сила слабой кислоты.

П р и м е р. Из трех слабых кислот по Аррениусу в водном растворе при 25 °С относительно более сильной является уксусная кислота CH_3COOH, средней по силе — сероводородная кислота H_2S, а самой слабой — циановодородная HCN

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-; \qquad K_{\text{дк}} = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$$

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-; \qquad K_{\text{дк, 1}} = 1{,}05 \cdot 10^{-7}$$

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-; \qquad K_{\text{дк}} = 4{,}93 \cdot 10^{-10}$$

Из слабых оснований по Аррениусу практически важным является только гидрат аммиака $NH_3 \cdot H_2O$; процесс его электролитической диссоциации характеризуется *константой диссоциации основания* $K_{\text{до}}$:

$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-; \qquad K_{\text{до}} = 1{,}74 \cdot 10^{-5} \text{ (25 °C)}$$

Значение $K_{до}$ совпадает со значением константы основности $K_о$ данной сопряженной пары в протонной теории:

$$NH_3 \cdot H_2O + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- + H_2O; \quad K_о = 1{,}74 \cdot 10^{-5}, \quad pK_о = 4{,}76$$

Амфотерные гидроксиды, относящиеся к слабым электролитам, практически нерастворимы в воде, и, следовательно, значения $K_{дк}$ и $K_{до}$ для них не представляют интереса.

Все соли и основания по Аррениусу являются сильными электролитами, процесс их электролитической диссоциации в разбавленном водном растворе необратим и поэтому применение закона действующих масс к этому процессу невозможно. В концентрированных растворах сильных электролитов из-за большой концентрации ионов и их взаимного притяжения кажущаяся степень диссоциации, определенная экспериментально, как правило, не равна 1 (100 %).

Пример. В 0,1 *М* водных растворах NaCl, K_2SO_4 и $MgSO_4$ значения α составляют 83, 75 и 40 % соответственно, хотя молекул в растворах этих истинных электролитов нет.

9.8. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Сильные электролиты (соли, основания по Аррениусу) диссоциируют в водном растворе практически полностью. Среди этих электролитов есть хорошо растворимые и мало растворимые в воде вещества.

Растворимость веществ отвечает концентрации их насыщенных растворов (см. 2.12). Если сильный электролит малорастворим в воде, то его насыщенный раствор будет весьма разбавленным. В насыщенном растворе соли всегда присутствует некоторое количество твердого вещества в виде осадка. Между ионами A^+ и B^- малорастворимого сильного электролита AB и его осадком при постоянной температуре устанавливается состояние *гетерогенного ионного равновесия*:

$$\underset{\text{насыщенный раствор}}{A^+ + B^-} \rightleftharpoons \underset{\text{осадок}}{AB}$$

Применяя закон действующих масс к гетерогенным системам осадок — насыщенный раствор, равновесие в них можно охарактеризовать константой равновесия, называемой в данном случае *произведением растворимости* ПР:

$$ПР = [A^+][B^-] = \text{const} = f(T)$$

Произведение растворимости малорастворимого сильного электролита есть произведение равновесных молярных концентраций катионов и анионов этого электролита в насыщенном водном растворе.

Для электролита более сложного состава A_aB_b произведение растворимости выражается следующим образом:

$$aA^{b+} + bB^{a-} \rightleftharpoons A_aB_b$$

$$ПР = [A^{b+}]^a[B^{a-}]^b$$

П р и м е р ы. 1. Для хлорида серебра(I):

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{(т)}; \qquad ПР = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}8 \cdot 10^{-10} \ (25\ °C)$$

2. Для ортофосфата кальция:

$$3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_{2(т)}; \quad ПР = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 = 1{,}0 \cdot 10^{-25} \quad (25\ °C)$$

Если в растворе концентрация электролита выше значения ПР, то избыточное количество вещества выпадает в осадок. Поэтому условием выпадения осадка для электролита АВ будет соотношение:

$$c_{A^+}c_{B^-} > ПР \text{ (осадок выпадает)}$$

где c_{A^+} и c_{B^-} — концентрации ионов A^+ и B^- в растворе электролита (полученном, например, смешиванием растворов, содержащих произвольные концентрации ионов A^+ и B^- соответственно).

Если условие выпадения осадка не выполняется, т. е.

$$c_{A^+}c_{B^-} < ПР$$

то осадок малорастворимого вещества не образуется.

Как и всякая другая константа равновесия, величина ПР зависит от температуры, так как растворимость вещества (концентрация насыщенного раствора) изменяется при повышении или понижении температуры.

Для малорастворимых сильных электролитов, растворимость которых с ростом температуры увеличивается,

произведение растворимости при повышении температуры увеличивается.

П р и м е р. Для хлорида серебра(I):

t, °C	4,7	9,7	18	25	50
$ПР_{AgCl} \cdot 10^9$	0,021	0,037	0,087	0,18	1,3

Исключения из этого правила составляют $CaSO_4$ и Li_2CO_3.

Произведения растворимости некоторых малорастворимых сильных электролитов при 25 °C представлены в табл. 22, произведение растворимости указано в виде рПР (аналогично pH и $pK_к$, см. 7.4 и 7.11):

$$p\,ПР = -\lg(ПР)$$

Между произведением растворимости и растворимостью L (моль/л) малорастворимого электролита существует взаимосвязь. Для электролита АВ она имеет следующее математическое выражение:

$$A^+ + B^- \rightleftharpoons AB_{(т)}; \qquad ПР = [A^+][B^-]$$

$$[A^+] = [B^-] = L$$

$$ПР = [A^+][B^-] = L^2 \qquad \text{или} \qquad L = \sqrt{ПР}$$

П р и м е р. Растворимость хлорида серебра(I) при 25 °C составляет:

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{(т)}; \qquad ПР = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$$

$$L = \sqrt{ПР} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-10}} = 1{,}3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Очевидно, что концентрация обоих видов ионов также равна $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Таблица 22. Произведения растворимости малорастворимых солей и оснований в водном растворе при 25 °С

Вещество	рПР	Вещество	рПР	Вещество	рПР
$AgBr$	12,30	$Co(OH)_2$	14,80	$Mg(OH)_2$	11,17
$AgCN$	14,16	CoS	19,75	$Mn(OH)_2$	12,64
Ag_2CO_3	11,06	$Cu(OH_2)$	19,25	MnS	12,96
$AgCl$	9,74	CuS	35,85	$Ni(OH)_2$	13,80
AgI	15,64	$Fe(OH)_2$	15,10	NiS	21,03
Ag_3PO_4	17,75	FeS	16,47	$PbBr_2$	4,30
Ag_2S	49,14	Hg_2Br_2	22,10	$PbCl_2$	4,77
Ag_2SO_4	4,92	Hg_2Cl_2	17,82	PbI_2	8,05
$BaCO_3$	8,31	Hg_2I_2	28,27	PbS	28,06
$BaSO_4$	9,74	HgS	44,85	$PbSO_4$	7,77
$CaCO_3$	8,36	$KClO_4$	2,00	$RbClO_4$	2,60
CaF_2	10,40	KIO_4	3,08	$Sc(OH)_3$	27,06
$Ca(OH)_2$	5,20	$La(OH)_3$	22,44	SnS	27,52
$Ca_3(PO_4)_2$	25,00	Li_2CO_3	2,72	$SrCO_3$	9,28
$CaSO_4$	4,43	LiF	2,82	$SrSO_4$	6,68
$Cd(OH)_2$	14,37	Li_3PO_4	8,49	ZnS	24,92
CdS	27,19	$MgCO_3$	5,10		

Аналогично, для электролитов типа A_2B или AB_2 взаимосвязь между ПР и L следующая:

$$L = \sqrt[3]{\text{ПР}/4}$$

Пример. Для гидроксида марганца(II) растворимость равна:

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mn(OH)_{2\,(т)}; \quad \text{ПР} = 2{,}3 \cdot 10^{-13} \ (25\,°C)$$

$$L = \sqrt[3]{\text{ПР}/4} = \sqrt[3]{(2{,}3 \cdot 10^{-13})/4} = 3{,}9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

В общем виде выражение растворимости для малорастворимого сильного электролита A_aB_b имеет вид:

$$L = \sqrt[a+b]{\text{ПР}/(a^b b^b)}$$

Поскольку из одной формульной единицы электролита образуется несколько ионов A^{b+} и B^{a-} (a и b соответственно), то

$$[A^{b+}] = aL \qquad \text{и} \qquad [B^{a-}] = bL$$

Пример. Для ортофосфата кальция растворимость при 25 °С равна:

$$3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_{2\,(т)}; \quad \text{ПР} = 1{,}0 \cdot 10^{-25} \ (25\,°C)$$

$$L = \sqrt[a+b]{\text{ПР}/a^a b^b} = \sqrt[3+2]{(1{,}0 \cdot 10^{-25})/(3^3 \cdot 2^2)} = 3{,}9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$[Ca^{2+}] = 3L = 1{,}2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; \qquad [PO_4^{3-}] = 2L = 7{,}8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Изменение концентрации одного из ионов электролита оказывает влияние на растворимость вещества. Если в насыщенном растворе электролита искус-

ственно повышается концентрация одного из его ионов, то в соответствии с постоянством значения ПР концентрация другого вида ионов должна уменьшиться, а значит, растворимость электролита понижается и часть его из раствора выпадает в осадок.

Пример. Если в насыщенный раствор сульфата кальция

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows CaSO_{4\,(т)}; \qquad ПР = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

добавлен какой-либо хорошо растворимый сульфат (K_2SO_4, Na_2SO_4), то при этом возрастает концентрация сульфат-ионов SO_4^{2-}, а следовательно, должна уменьшиться концентрация ионов Ca^{2+} за счет выпадения $CaSO_4$ в осадок. Поэтому растворимость $CaSO_4$ понижается.

Добавление в насыщенный раствор $CaSO_4$ другой хорошо растворимой соли кальция [$CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$] вызывает тот же эффект — понижение растворимости $CaSO_4$.

Если же в насыщенный раствор $CaSO_4$ введена другая соль, не изменяющая концентрацию ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} (KCl, $NaNO_3$), то растворимость $CaSO_4$ не изменится.

Обобщая сказанное выше, можно утверждать, что

введение одноименных ионов (катионов или анионов) понижает растворимость малорастворимого сильного электролита.

Следовательно, растворимость такого электролита будет наибольшей, если его катионы и анионы находятся в растворе в стехиометрическом отношении. Если концентрация одного из ионов искусственно (путем введения одноименных ионов) увеличивается, то растворимость электролита снижается.

Уменьшение растворимости малорастворимого электролита путем добавления одноименных ионов часто используется в аналитической химии.

Пример. Чтобы исключить потерю катионов серебра(I) за счет, хотя и небольшой, но все-таки имеющейся у $AgCl$ растворимости, к раствору, содержащему ионы Ag^+, приливают раствор хлорида натрия $NaCl$ (т. е. вводят избыток ионов Cl^-, например, до концентрации 0,5 моль/л. После выпадения осадка $AgCl$ в растворе останется не $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ моль/л ионов Ag^+, а на пять порядков меньше:

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl_{(т)}; \qquad ПР = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = ПР/[Cl^-] = 1{,}8 \cdot 10^{-10}/0{,}5 = 3{,}6 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

Поскольку $L_{AgCl} = [Ag^+]$, то и растворимость $AgCl$ в присутствии избытка ионов Cl^- оказывается очень малой и результаты количественного анализа (взвешивание осадка) будут немного точнее, чем при анализе без избытка хлорид-ионов.

Следует, однако, иметь в виду, что при введении избытка одноименных ионов возможно комплексообразование и, как следствие, полное химическое растворение первоначально выпавшего осадка (за счет образования растворимых комплексных соединений).

Пример. Осадок гидроксида свинца(II) можно получить, постепенно приливая к раствору соли свинца(II) раствор гидроксида натрия:

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH = Pb(OH)_{2\,(т)} + 2NaNO_3$$

$$Pb^{2+} + 2OH^- = Pb(OH)_{2\,(т)}$$

Введение избытка одноименных ионов OH^- (избытка щелочи) приводит к исчезновению осадка:

$$Pb(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Pb(OH)_4]$$

$$Pb(OH)_2 + 2OH^- = [Pb(OH)_4]^{2-}$$

Поскольку образующаяся комплексная соль — тетрагидроксоплюмбат(II) натрия хорошо растворяется, добавление избытка щелочи приводит к химическому растворению осадка.

Б. Неорганическая химия

10. ВОДОРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

10.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элемент водород: символ H, порядковый номер 1, относительная атомная масса 1,008.

Степень окисления водорода в сложных веществах (+I), реже (—I).

Открытие. Водород впервые получен в 1766 г. (Кавендиш, Англия), причислен к химическим элементам в 1783 г. (Лавуазье, Франция).

Изотопы водорода:

^{1}H — протий (легкий водород; 99,985 %)
^{2}H, или D — дейтерий (тяжелый водород; 0,015 %)
^{3}H, или T — тритий (сверхтяжелый водород; на Земле его содержится около 2 кг)

Распространение в природе. Водород — наиболее распространенный элемент в космосе (звезды, межзвездная среда, туманности, большие планеты — Юпитер, Сатурн), в состав космической материи входит 63 % H, 36 % He и 1 % остальных элементов. На Земле водород встречается главным образом в химически связанном виде (вода, живые организмы, нефть, уголь, минералы); в составе стратосферы имеется частично ионизированный свободный водород. В земной коре до глубины 17 км содержание водорода составляет 1,4 % (масс.) или 17 % (мол.).

⟨**Положение в Периодической системе Д. И. Менделеева.** Согласно современным представлениям элемент водород H (электронная формула $1s^1$) не относится ни к какой группе, а является элементом первого периода или просто первым элементом Периодической системы. Нельзя признать абсолютно полное сходство свойств водорода со свойствами щелочных металлов (IA группа Периодической системы элементов) или с галогенами VIIA группы, как утверждалось ранее. Поэтому размещение элемента H в IA или VIIA группе должно считаться чисто условным.⟩

10.2. ВОДОРОД

Простое вещество и его строение. В свободном виде водород образует одно простое двухатомное вещество H_2, в молекуле которого два атома водорода химически соединены чисто ковалентной одинарной связью H—H.

Получение. 1. Взаимодействие металлов (кроме меди и благородных металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжений после водорода) с кислотами-неокислителями (HCl, H_2SO_4) в разбавленном водном растворе, например:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

В сокращенной ионной форме эта реакция записывается так:

$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$$

или точнее

$$Zn + 2H_3O^+ = Zn^{2+} + H_2 + 2H_2O$$

Эти уравнения показывают, что реакция протекает между атомом металла и катионом водорода, точнее катионом оксония.

2. Взаимодействие амфотерных металлов, например алюминия, с щелочами в разбавленном растворе (пример см. в 13.4).

3. Восстановление воды неблагородными металлами, например

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$
$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

(Следует иметь в виду, что эти реакции протекают очень бурно и при их проведении необходимо соблюдать осторожность!).

4. Электролиз разбавленных растворов щелочей, серной кислоты, хлоридов щелочных элементов (см. 11.4) и др.

5. Восстановление водяного пара такими металлами, как магний, цинк и железо, например

$$3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 4H_2$$

Реакция с железом при температуре красного каления используется в технике для получения водорода, свободного от серы.

6. Восстановление (иногда каталитическое) водяного пара различными углеродсодержащими веществами (кокс, уголь, остаточные фракции перегонки нефти, мазут, бензин, природный газ, метан и др.) при высокой температуре. Газообразное и жидкое сырье перерабатывают в технике с помощью специальных методов (см. 15.3). Кокс и уголь подвергают газификации под давлением (см. 14.3) или при нормальном давлении, при этом образуется водяной газ — смесь монооксида углерода, водорода и в небольших количествах других газов. Для получения водяного газа через слой порошка угля или кокса пропускают водяной пар, обогащенный кислородом *. Процесс проводят в непрерывно действующем реакторе (генераторе Винклера) при 1000 °C. Основная реакция этого процесса:

$$H_2O_{(г)} + C_{(т)} \rightleftharpoons H_{2\,(г)} + CO_{(г)}; \qquad \Delta H^\circ = +132 \text{ кДж}$$

Водяной газ широко используется как горючий газ, в качестве сырья для синтеза различных химических продуктов (аммиака, метанола, высших спиртов и др.) и для получения водорода.

Переработку водяного газа при получении водорода проводят в три этапа. Вначале осуществляют каталитическое конвертирование содержащегося в водяном газе монооксида углерода в диоксид при относительно низких температурах (200—300 °C):

$$CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_{2\,(г)} + H_{2\,(г)}; \qquad \Delta H^\circ = -41 \text{ кДж}$$

---

* В кислороде сгорает часть угля; эта экзотермическая реакция поддерживает автотермическое протекание эндотермической реакции получения водяного газа, вследствие чего этот процесс не нуждается во внешних источниках теплоты (см. 3.1).

Затем удаляют CO_2, пропуская реакционную смесь через горячий раствор карбоната калия под давлением и, наконец, проводят окончательную очистку водорода от оставшегося CO и других газов (см. 15.3).

Физические свойства. При комнатной температуре водород — газ без цвета, запаха и вкуса, плотность 0,09 г/л при 101,3 кПа (1 атм) и 0 °С (он в 14 раз легче воздуха и вообще самое легкое вещество на Земле). По трудности сжижения водород — второй газ после гелия. Т. пл. —259,19 °С, т. кип. —252,87 °С. В воде очень мало растворим. Поглощается в большом количестве некоторыми металлами (платиной, палладием); при обработке стали кислотами (выделяется H_2) она приобретает так называемую водородную хрупкость.

Химические свойства. При обычных температурах H_2 очень устойчив. Реагирует с кислородом (горит светло-голубым, почти невидимым пламенем) и с хлором:

$$2H_{2\,(г)} + O_{2\,(г)} = 2H_2O_{(г)}; \qquad \Delta H^\circ = -484 \text{ кДж}$$

$$H_{2\,(г)} + Cl_{2\,(г)} = 2HCl_{(г)}; \qquad \Delta H^\circ = -184 \text{ кДж}$$

Смеси H_2 с воздухом, кислородом и хлором сильно взрывчаты (*гремучие газы*). С другими неметаллами H_2 реагирует только при нагревании, например:

$$H_{2\,(г)} + S_{(т)} = H_2S_{(г)}; \qquad \Delta H^\circ = -21 \text{ кДж}$$

С щелочными и щелочноземельными металлами образует *гидриды* (см. 10.3). При нагревании восстанавливает оксиды многих металлов, например:

$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$$

Подобные реакции используются в технологии получения многих металлов. В органической химии известны *реакции гидрирования* и *дегидрирования* — присоединение и отщепление водорода.

Применение. Водород используют в реакциях гидрирования и химических синтезах многих технически важных продуктов, таких как аммиак, метанол, хлороводород, бензин, сорбит (из глюкозы), жирные спирты (из жирных кислот), бутандиол-1,2 (который перерабатывают в синтетический каучук), твердые жиры, для наполнения аэростатов и для получения высоких температур в специальных горелках, например при выработке синтетических драгоценных камней. Водород — составная часть промышленных газовых смесей — коксового, полукоксового и водяного газов. Хранят H_2 в стальных баллонах под давлением 15 МПа (150 атм).

Атомный водород — водород в момент выделения или образования (*in statu nascendi*, лат.). Такой водород получается непосредственно в реакторе, где он затем участвует в осуществлении некоторого процесса. Очень реакционноспособный. Так, молекулярный водород (из баллонов, аппарата Киппа) не превращает нитробензол в анилин, но такая реакция происходит, если в сосуд с жидким нитробензолом ввести порошок железа и хлороводородную кислоту (образуется атомный водород H, обладающий очень сильными восстановительными свойствами, см. 38.8). Газообразный водород H_2 становится атомным при поглощении его (абсорбции) платиной или палладием, а также

никелем, поэтому такие металлы являются хорошими катализаторами реакций гидрирования (при получении, например, твердых жиров). Высокодисперсная платина — *платиновая чернь* — вызывает самовозгорание водорода на воздухе (*огниво Дёберейнера*).

Катион водорода. В водном растворе не существуют свободные ионы H^+, поскольку они находятся полностью в гидратированном состоянии. В первую зону гидратации попадает одна молекула воды и образуется катион оксония H_3O^+ (с тремя равноценными ковалентными связями H—O), во второй зоне гидратации этот катион окружается (при комнатной температуре) еще тремя молекулами воды за счет водородных связей и образуется тригидрат катиона оксония $H_3O^+ \cdot 3H_2O$ (иногда пишут $H_9O_4^+$, что представляется не вполне корректным). Свободные катионы водорода (фактически *протоны* — ядра атома протия) на ≈ 80 % составляют первичное космическое излучение (остальные 20 % — это α-частицы ${}^4_2He$).

10.3. ГИДРИДЫ

Гидриды — бинарные соединения водорода со всеми металлами и с теми неметаллами, которые более электроположительны, чем сам водород *. По природе химической связи и строению различают несколько групп гидридов.

Солеобразные гидриды в твердом состоянии образуют ионные кристаллы и содержат гидрид-ионы H^-. К ним относятся гидриды щелочных и щелочноземельных металлов, например гидрид кальция CaH_2, который легко вступает в реакцию с водой **:

$$CaH_2^{-I} + 2H^{+I}OH = Ca(OH)_2 + 2H_2^0$$

Гидрид кальция часто называют твердым источником водорода, поскольку 1 кг CaH_2 образует с водой около 1000 л H_2. Солеобразные гидриды обладают основными свойствами (см. ниже).

Металлоподобные гидриды по характеру связи близки к металлам; электроны всех атомов водорода составляют так называемый электронный газ. Обычно такие гидриды не имеют стехиометрического состава ($TiH_{1,5-2,0}$, UH_{3-x}).

⟨**Ковалентные гидриды** содержат химические связи неметалл — водород или металл—водород с высокой степенью ковалентности. Гидриды неметаллов, например моносилан SiH_4 и диборан (6) B_2H_6, мономерны и легколетучи, а гидриды металлов (Be, Mg, Al, Ga, Cu, Zn и др.) в твердом состоянии имеют полимерную природу. Гидриды неметаллов обладают кислотными свойствами, а гидриды металлов — амфотерными свойствами (см. ниже).⟩

---

* Иногда все бинарные соединения водорода называют гидридами, что не отвечает принципам современной номенклатуры. Так, $Na^{+I}H^{-I}$ — это гидрид натрия, а $H^{+I}Cl^{-I}$ — это хлорид водорода, а не гидрид хлора. — *Прим. ред.*

** Часто эту и подобные окислительно-восстановительные реакции называют гидролизом гидридов, что, конечно, неправильно (при гидролизе степени окисления элементов не меняются). — *Прим. ред.*

Комплексные гидриды представляют собой комплексные соединения, в которых лигандом является ион H^-, например $Na[AlH_4]$ — тетрагидридоалюминат(III) натрия. Некоторые комплексные гидриды можно получить из основных (солеобразных) и кислотных (ковалентных) гидридов, например

$$2LiH + B_2H_6 \xrightarrow[\text{эфир}]{\text{диэтиловый}} 2Li[BH_4]$$

тетрагидридоборат (III) лития

При участии ковалентных гидридов металлов с амфотерными свойствами, например полимерного AlH_3, можно получить два ряда комплексных гидридов типа $Na[AlH_4]$ и $Al[BH_4]_3$.

Комплексные гидриды находят широкое применение в органических синтезах как мягкие восстановители. Тетрагидридоборат(III) алюминия $Al[BH_4]_3$ — перспективный источник водорода, при взаимодействии 1 кг этого вещества с водой образуется ≈3800 л газообразного водорода.

10.4. ВОДА

Формула H_2O; при обычных условиях вода ассоциирована за счет водородных связей, т. е. молекулы связаны в ассоциаты $(H_2O)_x$ (при 20 °С степень ассоциации x составляет ≈4). Вследствие этого значения т. пл. и т. кип. у воды аномальны и значительно выше, чем у водородных соединений других элементов VIA группы — H_2S, H_2Se и H_2Te.

Свойства. Чистая вода не имеет цвета, вкуса и запаха, в толстых (более 5 м) слоях вода окрашена в голубой цвет. Т. кип. при нормальном атмосферном давлении равна 100 °С, при 0 °С затвердевает в лед, что сопровождается увеличением объема на 9 %. Наибольшую плотность (1 г/см^3) вода имеет при 4 °С (еще одна аномалия воды). Электропроводность очень чистой (многократно дистиллированной) воды весьма мала.

Природные воды содержат различные примеси. Дождевая вода и снег несут в себе пыль, растворенные газы — кислород, азот и диоксид углерода, а часто и следы нитрата аммония; ключевая (родниковая), речная и грунтовая воды содержат до 0,01—0,2 % растворенных веществ, например солей кальция и магния (о жесткости воды см. 12.7). В морской воде содержание растворенных веществ обычно составляет ≈3,5 % (в Балтийском море 1 %, в Мертвом море 30 %). Большие водные поверхности влияют на климат Земли, так как вода при нагревании на 1 К поглощает и при охлаждении на 1 К выделяет больше теплоты, чем любое другое вещество. Почти 71 % поверхности Земли покрыто водой или льдом. Из всех запасов природной воды 97,2 % приходится на мировой океан, 2,15 % — на ледники и ледовые покрытия и только 0,63 % воды содержится в зонах вечной мерзлоты. Человеческий организм на 60—70 % состоит из воды.

Питьевая вода вырабатывается из природных вод. Она должна быть прозрачной и бесцветной, не иметь запаха, содержать растворенный кислород и не содержать болезнетворных бактерий. Обезвреживание (стерилизация) питьевой воды проводят либо хлорированием (старый способ), либо озонированием (современный, пока еще дорогой способ) с предварительной биоочисткой. Если в воде имеется примесь железа, то ее удаляют продуванием воздуха (иногда с добавлением известкового молока):

$$4Fe(HCO_3)_2 + O_2 = 4FeO(OH) + 8CO_2 + 2H_2O$$

Метагидроксид железа $FeO(OH)$ отделяется на гравийном фильтре; аналогично выделяют из воды примесь ионов Mn^{2+}. Избыточный диоксид углерода CO_2 также

необходимо удалять (при повышенной кислотности разрушается материал водопроводной системы), для этого воду пропускают через слой негашеной извести CaO или слой смеси $MgO+CaCO_3$. Для удаления неприятных запахов воду фильтруют через слой активного угля. Для предотвращения развития зубного кариеса воду можно (а в некоторых районах и нужно) обогатить фтором, вводя в нее гексафторосиликат(IV) натрия $Na_2[SiF_6]$.

Кристаллизационная вода входит в состав кристаллогидратов солей, например $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$. Природа химической связи между основным веществом и водой изменяется от ковалентной связи в аквакомплексах (лигандом являются молекулы H_2O) до водородной связи и межмолекулярного взаимодействия в аддуктах — гидратах, таких как гидрат сульфата тетраакрамеди(II) $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ (уточненная формула медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Один из методов обнаружения воды основан на переходе под действием воды белого $CuSO_4$ в медный купорос, окрашенный в синий цвет.

10.5. ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

Формула и строение. Молекула пероксида водорода H_2O_2 содержит пероксогруппу —O—O—; степени окисления элементов: $H_2^{+I}O_2^{-I}$.

Получение. 1. Действие серной кислоты на пероксид водорода (лабораторный способ):

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

2. Электролиз умеренно концентрированного водного раствора серной кислоты или ее солей при высокой плотности тока и последующий гидролиз образующейся пероксодисерной кислоты $H_2S_2O_8$ (старый промышленный способ):

$$\text{на аноде} \quad 2SO_4^{2-} - 2e^- = S_2O_6(O_2)^{2-}; \qquad S_2O_6(O_2)^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows H_2S_2O_8$$

$$S_2O_6(O_2)^{2-} + 4H_2O = 2SO_4^{2-} + 2H_3O^+ + H_2O_2$$

При электролизе солей анодный процесс проводят при подкислении. Пероксид водорода отделяют отгонкой в вакууме.

⟨3. Окисление этилантрагидрохинона кислородом воздуха, при этом образуется почти безводный продукт (современный промышленный способ):

$$\text{2-этилантрагидрохинон } (C_2H_5\text{–}C_{14}H_8\text{–}OH) + O_2 \longrightarrow \text{2-этилантрахинон } (C_2H_5\text{–}C_{14}H_7O_2) + H_2O_2 \rangle$$

2-этилантрагидрохинон — 2-этилантрахинон

Свойства. В чистом (свободном от воды) виде пероксид водорода представляет собой светло-голубую жидкость. Очень взрывоопасен. В продажу поступает обычно 30 %-ый водный раствор, называемый *пергидролем*, или 3 %-ый раствор. На свету и под действием катализаторов (пыль, кровь, пиролюзит MnO_2, платина, фермент каталаза) пероксид водорода легко раз-

лагается:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

Проявляет сильные окислительные свойства в кислотной среде:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O; \qquad E° = +1{,}764B$$

но может быть и восстановителем:

$$H_2O_2 - 2e^- = O_2 + 2H^+; \qquad E° = +0{,}694B$$

В виде чистого вещества или концентрированного раствора пероксид водорода опасен в обращении, так как вызывает ожоги кожи (белые пятна, которые через некоторое время исчезают).

Применение. Эффективное отбеливающее (волосы, хлопок, бумага) и дезинфицирующее средство, окислитель в ракетных топливах, сырье для синтеза неорганических и органических пероксосоединений.

10.6. ДЕЙТЕРИЙ. ТЯЖЕЛАЯ ВОДА. ТРИТИЙ

Дейтерий. Символ D или ^2H (*тяжелый водород*). Относительная атомная масса 2,0141. В свободном состоянии дейтерий существует в виде молекул D_2, которые вдвое тяжелее молекул протия $^1H_2$; химические свойства дейтерия и протия схожи, хотя дейтерий реагирует медленнее.

Тяжелая вода (оксид дейтерия) D_2O. Это изотопная разновидность воды. В природных водах массовое отношение между D_2O и H_2O равно 1 : 5500 (указанное соотношение предполагает, что весь дейтерий находится в виде тяжелой воды D_2O, хотя в действительности имеется смесь D_2O и *полутяжелой воды* HDO). Т. пл. 3,813 °C, т. кип. 101,43 °C, плотность 1,105 г/см³. Ядовита вследствие худших (по сравнению с обычной водой) растворяющих свойств. Тяжелая вода накапливается в остатке электролита при многоразовом электролизе воды.

Используется как теплоноситель и замедлитель нейтронов в ядерных реакторах.

Тритий. Символ T или ^3H (*сверхтяжелый водород*). Радиоактивный элемент, получается в ядерных реакциях (см., например, 11.2). В природе образуется в верхних слоях атмосферы при соударении нейтронов высокоэнергетического (космического) излучения и атомов, например азота:

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n = ^{3}_{1}T + 3^{4}_{2}He$$

При радиоактивном распаде тритий испускает β-частицы и переходит в ^3He (период полураспада 12,34 года). Известна и *сверхтяжелая вода* T_2O с т. пл. 4,5 °C.

Термоядерные реакции. При температурах порядка 10^8 °C происходит слияние атомных ядер трития и дейтерия с образованием ядра гелия

$$^{2}_{1}H(D) + ^{3}_{1}H(T) = ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n$$

При этом выделяется огромное количество теплоты (в 10^6 раз больше, чем при обычных химических реакциях). Техническое использование этой и подобных термоядерных реакций является одной из самых важных задач, решаемых учеными на пути создания управляемого термоядерного синтеза и, как следствие, неисчерпаемого и экологически

чистого источника энергии. Известно, что на Солнце в одну секунду $3 \cdot 10^8$ т водорода превращаются в гелий. До сегодняшнего дня примерно 20 % запаса водорода на Солнце уже израсходовано, а остающихся 80 % хватит еще на миллиарды лет.

11. ЭЛЕМЕНТЫ IA ГРУППЫ

11.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы и их символы: литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs, франций Fr. Групповое название элементов IA группы — *щелочные металлы.*

Свойства (табл. 23). Очень легкие, очень мягкие металлы (за исключением лития все щелочные металлы режутся ножом).

Самые реакционноспособные из всех металлов. Вследствие этого на воздухе очень быстро теряют свой серебристый блеск; рубидий Rb и цезий Cs воспламеняются на воздухе. Очень бурно и с большим экзотермическим эффектом реагируют с водой, например:

$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$$

Образующийся в реакции с K, Rb и Cs водород всегда вспыхивает, возможно вспыхивание и при реакции с Na. Поэтому щелочные металлы следует хранить под слоем керосина или парафинового масла. В качестве среды хранения щелочных металлов нельзя использовать жидкие галогенпроизводные углеводородов, такие как тетрахлорид углерода CCl_4 или хлороформ $CHCl_3$, поскольку в контакте с ними возможен сильный взрыв (при толчках, тряске, падении сосуда с высоты 1 м и т. п.) в результате реакции типа $CCl_4 + Na = 4NaCl + C$.

Все щелочные (а также щелочноземельные) металлы растворимы в жидком аммиаке. Окраска раствора зависит от количества растворенного металла: при малом содержании металла она светло-синяя, по мере увеличения концентрации раствор принимает окраску темно-синюю, черную, желто-коричневую и, наконец, желто-красную. Концентрированные растворы проводят электрический ток так же, хорошо, как и железо.

Катионы Na^+, K^+ и т. д. (однозарядные) бесцветные, вследствие чего бесцветны все соединения щелочных элементов (окраска может быть вызвана только цветным анионом типа MnO_4^-, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$). При электролизе водных растворов солей щелочных металлов катионы восстанавливаются только на ртутном катоде (металлы образуют со ртутью амальгамы, см. 21.4), из неводных растворов или из расплава катионы могут быть восстановлены на любых электродах.

Гидроксиды щелочных элементов очень хорошо растворимы в воде, проявляют сильные основные свойства, в лабораторной практике их называют *щелочами.*

11.2. ЛИТИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Открытие. Литий Li обнаружен впервые в 1817 г. (Арфведсон, Швеция).

Распространение в природе. Литий содержится в нескольких минералах, но в незначительных количествах, в пепле некоторых растений (в пепле табака до 0,5 %).

Таблица 23. Свойства щелочных металлов

	Литий Li	Натрий Na	Калий K	Рубидий Rb	Цезий Cs
Порядковый номер элемента	3	11	19	37	55
Относительная атомная масса	6,941	22,990	39,098	85,468	132,905
Содержание в земной коре, %	$6 \cdot 10^{-3}$	2,63	2,41	$2{,}9 \cdot 10^{-2}$	$6{,}5 \cdot 10^{-4}$
Температура плавления, °C	179,0	97,8	63,5	39,0	28,5
Температура кипения, °C	1340	883	760	696	708
Плотность при 20 °C, г/см³	0,534	0,97	0,86	1,532	1,87
Твердость	← Возрастание				
Степень окисления	+I	+I	+I	+I	+I
Реакционная способность	Возрастание →				
Металлические (основные) свойства	Возрастание →				
Окраска пламени	Темно-красная	Желтая	Сине-фиолетовая	Сине-фиолетовая	Сине-фиолетовая
Мало растворимые в воде соли	LiF, Li_2CO_3, Li_3PO_4	$Na[Sb(OH)_6]$	$KClO_4$, $K_2[PtCl_6]$	$RbClO_4$, $Rb_2[PtCl_6]$	$CsClO_4$, $Cs_2[PtCl_6]$

Минералы:

амблигонит $LiAl(PO_4)F$ лепидолит $KLi_{1,5}Al_{1,5}(AlSi_3O_{10})(OH, F)_2$
сподумен $LiAl(Si_2O_6)$ циннвальдит $KLiFe^{II}Al(AlSi_3O_{10})(OH, F)_2$

Получение. Производство лития включает следующие процессы: вскрытие минерала серной кислотой, осаждение карбоната лития Li_2CO_3 из раствора Li_2SO_4 действием Na_2CO_3, перевод Li_2CO_3 в LiCl, электролиз расплава смеси LiCl и KCl или электролиз раствора LiCl в пиридине.

Свойства (см. также табл. 23). Легчайший металл; хранить его следует под слоем петролейного эфира (всплывает даже в бензине). При 180 °С на воздухе загорается и образует белый оксид лития:

$$4Li + O_2 = 2Li_2O$$

Особенностью лития является его реакция с азотом при комнатной температуре, продукт реакции — нитрид трилития:

$$6Li + N_2 = 2Li_3N$$

(Другие металлы реагируют с азотом только при нагревании.)

Применение. Компонент подшипниковых сплавов, сырье для производства металлорганических катализаторов.

Соединения лития. Большинство солей лития бесцветно и хорошо растворимо в воде (малорастворимы фторид LiF, карбонат Li_2CO_3 и ортофосфат Li_3PO_4). Окрашивают пламя в темно-красный цвет — способ обнаружения лития.

Карбонат лития Li_2CO_3 применяют для получения эмалей и глазурей. **Фторид лития** LiF вводят в состав специального стекла для улучшения качества оптических линз. **Гидрид лития** LiH может служить твердым источником газообразного водорода, поскольку он легко реагирует с водой:

$$LiH + H_2O = LiOH + H_2$$

Хлорид лития LiCl очень гигроскопичен и в отличие от хлоридов других щелочных элементов растворим в этаноле; **стеарат лития** $Li(C_{17}H_{35}COO)$ является хорошим загустителем смазок, которые могут использоваться в интервале от —50 до +180 °С.

Ядерные реакции. Изотоп литий-6 применяется для получения трития, реакцию проводят в ядерном реакторе путем бомбардировки медленными нейтронами:

$$^6_3Li + ^1_0n = ^4_2He + ^3_1T$$

В термоядерном оружии — водородной бомбе — термоядерное взрывчатое вещество находится в виде дейтерида лития-6 ^6LiD. Нейтроны, необходимые для инициирования термоядерной реакции, поставляются обычной атомной бомбой, конструктивно совмещенной с водородной бомбой. Образовавшийся тритий реагирует (при высокой температуре, которая также обеспечивается атомной бомбой) с дейтерием

$$^3_1T + ^2_1D = ^4_2He + ^1_0n$$

и выделяющиеся нейтроны снова вступают в ядерную реакцию с литием-6. Так протекает цепная термоядерная реакция (термоядерный взрыв); в результате весь ^6LiD переходит в гелий-4 со значительным выделением энергии.

11.3. НАТРИЙ

Открытие. Натрий Na в виде металла впервые получен в 1807 г. (Дэви, Англия) при электролизе расплава гидроксида натрия с помощью вольтова столба.

Распространение в природе. Натрий — шестой элемент по распространенности в земной коре, где он находится только в виде соединений. Входит в состав минералов, соляных пластов, живых организмов, содержится в природных водах (10,6 г ионов Na^+ в 1 л морской воды).

Минералы:

галит (каменная соль) $NaCl$
нитронатрит (натронная или чилийская селитра) $NaNO_3$
криолит $Na_3[AlF_6]$
альбит (натриевый полевой шпат) $Na(AlSi_3O_8)$

Происхождение и состав соляных пластов. Нерастворимые силикатные минералы, содержащие щелочные элементы, например группа полевых шпатов, которые находятся на поверхности Земли, постоянно подвергаются выветриванию — поглощают воду и образуют глины и растворимые соли щелочных элементов. Эти соли с водой рек и ручьев переносятся в озера, моря и океаны. Испарение воды приводит к выпадению кристаллов различных солей из прибрежных вод и образованию пластов.

Порядок расположения солей в пластах определяется растворимостью: наименее растворимые соли расположены снизу (обычно это ангидрит $CaSO_4$); над мощными пластами галита $NaCl$ могут находиться некоторые соли калия и магния. Между пластами отдельных солей обычно имеются слои глин и песчаников.

Добыча природных солей. Разработку соляных пластов, в частности каменной соли проводят либо методом взрывного разрушения и извлечения твердой соли, либо методом растворения соли под землей, откачивания рассола — концентрированного раствора соли и его выпаривания.

Обнаружение. По интенсивно-желтому окрашиванию пламени, которое исчезает при рассмотрении его через кобальтовое (синее) стекло.

Физиологическое действие. Жизненно важный элемент для всех животных и некоторых растений; ионы Na^+ содержатся в плазме крови и в лимфе, в отличие от ионов K^+ всегда находятся вне клеток.

Получение. Электролиз расплава $NaOH$ или смеси $NaCl + CaCl_2$; в качестве материала катода используют либо твердое железо, либо жидкий свинец (в последнем варианте натрий отделяют от свинца дистилляцией).

Свойства (см. также табл. 23). Металл с серебристым глянцем. Мягкий, режется ножом. Пар натрия окрашен в темно-красный цвет. На воздухе поверхность металла быстро покрывается слоем $NaOH$ и Na_2CO_3.

Натрий бурно реагирует с водой:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$

Кусочки натрия под действием выделяющейся теплоты реакции (для реакции с твердым натрием $\Delta H^\circ = -368$ кДж) расплавляются в шарики, которые начинают беспорядочно двигаться по поверхности воды вследствие выделения водорода. Над отдельными участками поверхности происходит самовоспламенение водорода или местные взрывы гремучего газа (характерные щелчки), особенно если шарик жидкого натрия прилипает к стенке сосуда и сильно разогревается. При этом возможно разбрызгивание раствора образующейся щелочи (*при работе с натрием необходимо соблюдать осторожность, глаза следует защищать предохранительными очками!*).

Взаимодействие натрия с низшими предельными спиртами протекает менее интенсивно, чем с водой (что используется для удаления остатков натрия):

$$2Na + 2C_2H_5OH = 2Na(C_2H_5O) + H_2$$

При нагревании на воздухе и в атмосфере хлора натрий образует соответственно пероксид * Na_2O_2 и хлорид NaCl:

$$2Na + O_2 = Na_2O_2, \qquad 2Na + Cl_2 = 2NaCl$$

Со ртутью натрий образует амальгаму (см. 11.4, гидроксид натрия). О растворимости натрия в жидком аммиаке см. 11.1.

Применение. Натрий используется в качестве наполнителя натриевых газоразрядных ламп, жидкого теплоносителя в ядерных реакторах, осушителя обычного эфира и других (только безгалогенных) органических растворителей, для получения Na_2O_2, NaCl, в некоторых органических синтезах.

11.4. СОЕДИНЕНИЯ НАТРИЯ

Хлорид натрия NaCl

Распространение в природе. Содержится в соляных пластах (галит), природных рассолах и рапе, морской воде (в среднем 2,7 %) и соленом угле (с содержанием солей свыше 12 %), в живых организмах.

Добыча. 1. Из соляных пластов методом взрывного разрушения или растворения под землей с последующим откачиванием рассола и его выпариванием.

2. Из соляных рассолов выпариванием (получение *выварочной соли*).

Чаще всего до выпаривания проводят градирование — концентрирование раствора, для чего в специальных башнях — градирнях — соляной рассол разбрызгивают, при этом часть воды испаряется, а малорастворимые соли типа гипса осаждаются. Повторяя эту операцию несколько раз, рассол концентрируют до 20 % и затем выпаривают всю воду в вакуумных выпарных аппаратах.

3. Из морской воды путем упаривания или охлаждения (получение *самосадочной соли*).

Очистка. Обычно проводят очистку от катионов Ca^{2+} и Mg^{2+}, для чего соль обрабатывают раствором Na_2CO_3 и осаждают $CaCO_3$ и $MgCO_3$, и от анионов SO_4^{2-} путем обработки раствором $Ca(OH)_2$ до осаждения $CaSO_4$.

Физиологическое действие. В организме человека (в крови и тканях) содержится 150—300 г NaCl, ежедневное восполнение составляет 10—15 г. Избыточное потребление поваренной соли вредно для здоровья (при болезнях почек пища должна быть бессолевой); острая токсическая доза равна 5 г/кг.

В крови содержится 0,9 % NaCl, такую же концентрацию NaCl создают в физиологическом растворе, который используется как временная замена плазмы крови.

---

* В отличие от взаимодействия лития с кислородом в этих условиях оксид натрия Na_2O образуется только как примесь; Na_2O получают сплавлением смеси Na_2O_2 и Na. — *Прим. ред.*

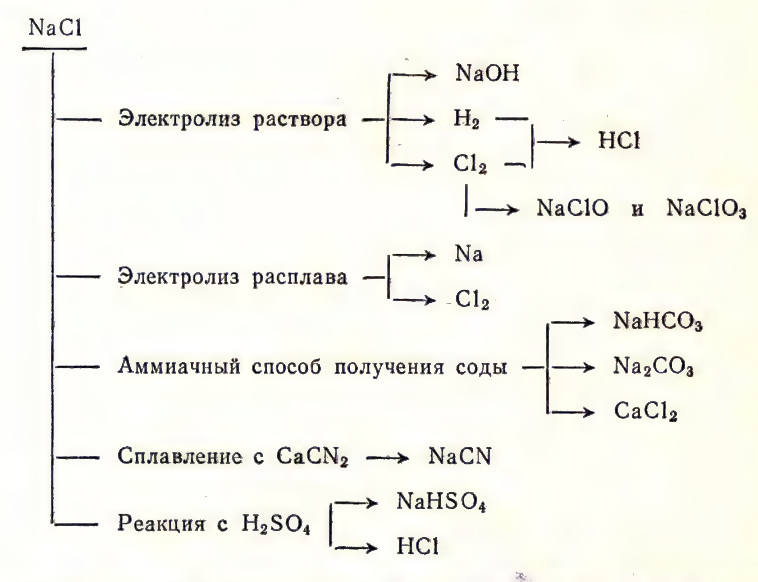
Свойства. Белые кристаллы, т. пл. 801 °С, т. кип. 1440 °С. Примерно одинаково хорошо растворяются в горячей и холодной воде (поэтому очистка перекристаллизацией невозможна): при 20 °С 35,8 г NaCl в 100 г H_2O, это насыщенный 26,4 %-ый раствор. Насыщенный раствор закипает при 109 °С. При сильном нагревании кристаллы NaCl (кристаллизационная вода отсутствует) с хрустом рассыпаются в результате испарения остаточного маточного раствора.

Кристаллы негигроскопичны, но продажная *поваренная соль* (пищевая) обычно легко слеживается из-за наличия примеси легко обводняющегося хлорида магния. Для обеспечения хорошей хранимости поваренной соли ее очищают от ионов Mg^{2+} путем обработки ортофосфатом натрия Na_3PO_4 и отделения практически нерастворимого ортофосфата магния.

В особых, почти безводных условиях, например под действием концентрированной серной кислоты, из NaCl можно получить хлороводород:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

Применение. В химической промышленности хлорид натрия используется как исходное вещество для получения многих других соединений натрия и хлора. Некоторые из них, а также пути их получения представлены на схеме:



Кроме того, NaCl используется как консервирующее средство и охлаждающий рассол, средство для отсолки при производстве мыла и органических красителей, компонент глазурей в керамической промышленности и предохранительных взрывчатых смесей, присадка при травлении алюминия и электролитическом никелировании. Охлаждающая смесь NaCl со льдом в отношении 3,5 : 1 обеспечивает температуру до —21 °С.

Гидроксид натрия $NaOH$

Тривиальные названия: едкий натр, каустическая сода, каустик; водный раствор $NaOH$ — натровый щелок.

Получение. 1. Важнейший промышленный способ — электролиз раствора хлорида натрия. Основными продуктами электролиза являются $NaOH$ и газообразные Cl_2 и H_2. Процесс проводят двумя методами: амальгамным и диафрагменным.

По амальгамному (ртутному) методу получается очень чистый и свободный от хлора концентрированный раствор гидроксида натрия.

Через закрытый, периодически наклоняемый электролизер (с размерами, например: длина 12 м, ширина 1,20 м) со скоростью 15 см/с проходит ртуть. Ее слой на дне служит катодом. Титановые аноды, покрытые слоем оксидов платиновых металлов, погружены в горячий (60—80 °C) раствор $NaCl$. На аноде выделяется газообразный хлор ($2Cl^- - 2e^- = Cl_2$), который далее используют в разных химических производствах (см. 17.4). На ртутном катоде вместо катионов водорода (перенапряжение водорода на ртути высокое, см. 8.10) разряжаются катионы натрия ($Na^+ + e^- = Na$), чему способствует также образование амальгамы $NaHg_x$ (до 0,2 % Na). Амальгамированная ртуть при очередном наклоне электролизера перетекает в разлагатель, где амальгама в присутствии графита как катализатора реагирует с горячей водой по уравнению:

$$2NaHg_x + 2H_2O = 2NaOH + H_2 + 2xHg$$

Освобождающуюся ртуть возвращают в электролизер.

По *диафрагменному методу* получают относительно дешевый, но содержащий хлор гидроксид натрия.

В электролизере, работающем по диафрагменному методу, анодное и катодное пространства отделены друг от друга пористой перегородкой — *диафрагмой* (например, ионообменной мембраной на основе фторопластов). Такая конструкция позволяет предотвратить взаимодействие щелочи с газообразным хлором, которое может привести к получению гипохлорита натрия вместо щелочи:

$$2NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O$$

На железном катоде разряжаются катионы H^+ молекул воды ($2H^+ + 2e^- = H_2$)*, а ионы OH^- остаются в растворе. Получают 12 %-ый раствор гидроксида натрия, при упаривании которого выкристаллизовывается избыточный хлорид натрия (все же достичь чистоты $NaOH$ выше технической не удается).

2. Из карбоната натрия Na_2CO_3 путем обработки его в водном растворе гашеной известью $Ca(OH)_2$ (процесс «каустификации»; это старый, но еще применяемый способ):

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3$$

Осадок карбоната кальция отфильтровывают, а фильтрат выпаривают в железных чанах, затем сухую щелочь переплавляют.

Свойства. Белые, гигроскопичные, сильно агрессивные кристаллы; выпускаются в виде гранул, палочек, пластинок или чешуек. Т. пл. 322 °C, т. кип. 1390 °C. Гидроксид натрия поглощает диоксид углерода из воздуха (поэтому продукт следует хранить в закрытой таре).

Хорошо растворяется в воде с выделением большого количества теплоты и сильным разогреванием раствора (*необходимо соблюдать осторож-*

---

* Точнее, полуреакция на катоде в нейтральном растворе $NaCl$ передается уравнением $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$. — *Прим. ред.*

ность и *предохранять глаза!*). Раствор имеет сильнощелочную реакцию. Хранят раствор NaOH в полиэтиленовой посуде, поскольку он разъедает стекло.

Гидроксид натрия вытесняет при нагревании аммиак из солей аммония:

$$NaOH + NH_4Cl = NH_3 + H_2O + NaCl$$

Легко разрушает поверхность алюминия и цинка, с трудом — поверхность свинца и олова, на большинство других металлов NaOH не действует.

Применение. NaOH — важнейшее сырье в химической промышленности. Используется для получения различных натриевых солей: нитрата, нитрита, сульфита, фосфатов, гипохлорита, или белильного щелока, силикатов, или растворимого стекла, фторида, хромата, органических солей и др. Применяется в производстве целлюлозы из древесины при сульфатной варке, искусственных волокон, мыла, моющих средств, смачивателей и эмульгаторов, красителей, оксида алюминия из боксита, фенолов из минеральных масел. Входит в состав электролитов, предназначенных для воронения (чернения), обезжиривания, проведения некоторых электролитических процессов (в технологии олова и цинка), травления алюминия, например при его анодировании.

Карбонат натрия Na_2CO_3

Тривиальные названия: Na_2CO_3 — кальцинированная сода, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ — кристаллическая сода (декагидрат карбоната натрия, содержит 63 % кристаллизационной воды).

Распространение в природе. Содержится в воде содовых озер (соль кристаллизуется в результате испарения воды) и минеральных источников, в золе некоторых морских водорослей (150—200 лет тому назад соду получали преимущественно из золы растений).

Получение. 1. Промышленный аммиачный способ (способ Сольве, Франция, 1863 г.). В насыщенный раствор хлорида натрия пропускают эквимолярные количества газообразных аммиака и диоксида углерода, т. е. как бы вводят гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3:

$$\underbrace{NH_3 + H_2O + CO_2}_{NH_4HCO_3} + NaCl = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Выпавший осадок малорастворимого гидрокарбоната натрия отфильтровывают и *кальцинируют* (обезвоживают) нагреванием, при этом он переходит в карбонат натрия:

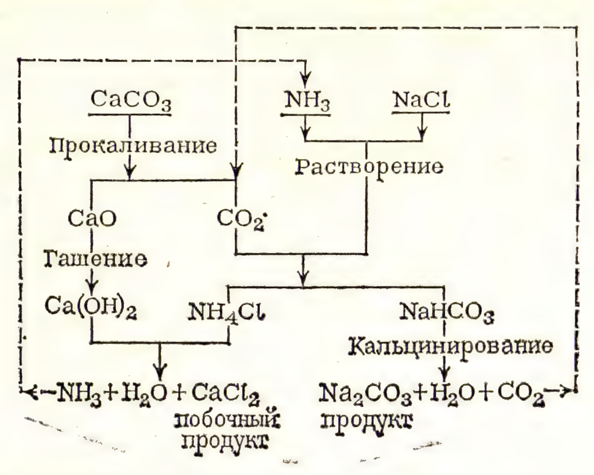
$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Образовавшийся диоксид углерода, а также аммиак, выделенный из маточного раствора (на первой стадии процесса) по реакции

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

возвращают в производственный цикл.

Схема аммиачного способа получения соды по Сольве:



2. Способ получения соды по Леблану (Франция, 1791 г.) из хлорида натрия, серной кислоты и угля (теперь не применяется).

Свойства. Белые кристаллы, т. пл. 853 °C. Кристаллогидрат на воздухе выветривается (теряет часть кристаллизационной воды), а при 32 °C расплавляется. Растворим в воде, водный раствор имеет щелочную реакцию вследствие гидролиза соли. При действии многих сильных и слабых кислот карбонат натрия разлагается с выделением диоксида углерода:

$$Na_2CO_3 + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + CO_2 + H_2O$$
$$Na_2CO_3 + 2CH_3COOH = 2Na(CH_3COO) + CO_2 + H_2O$$

Применение. Сырье для получения других соединений натрия, для производства стекла, мыла и синтетических моющих средств, эмалей, ультрамарина. Средство для устранения жесткости воды, обезжиривания металлов и десульфуризации доменного чугуна.

Сульфат натрия Na_2SO_4

Тривиальные названия: Na_2SO_4 — кальцинированный сульфат, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — глауберова соль.

Распространение в природе. Крупное месторождение находится в заливе Кара-Богаз-Гол (Каспийское море).

Свойства. Безводный сульфат натрия кристаллизуется из водного раствора при температуре выше 32,4 °C, ниже этой температуры выделяется кристаллогидрат $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, который именно при 32,4 °C плавится и одновременно теряет воду. Т. пл. безводного сульфата 884 °C.

Получение. 1. Взаимодействие хлорида натрия с серной кислотой.

⟨При сильном нагревании реакционной смеси образуется сульфат натрия Na_2SO_4, при более умеренном (в лабораторных условиях) — гидросульфат натрия $NaHSO_4$.⟩

2. Из остаточных растворов производства хлорида калия, содержащих ионы Na^+, Mg^{2+} и Cl^-, SO_4^{2-}; на холоду (—5 °C) из этих растворов кристаллизуется глауберова соль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Оба способа используются в промышленности.

Применение. В производстве вискозного волокна, стекла, сульфида натрия, ультрамарина, фармацевтических препаратов. Используется при сульфатной варке целлюлозы и крашении хлопчатобумажных тканей.

Другие соединения натрия

Оксид натрия Na_2O — белый гигроскопичный порошок. т. пл. 920 °C.

Пероксид натрия Na_2O_2 — светло-желтый порошок. Воспламеняет вату, бумагу и порошок алюминия в присутствии небольшого количества (нескольких капель) воды. В промышленности получают сжиганием натрия во вращающихся трубчатых печах. Используется для отбеливания тканей, а также для регенерации кислорода при поглощении диоксида углерода:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$$

Эта реакция осуществляется в кислородных изолирующих приборах.

Сульфид натрия $Na_2S \cdot 9H_2O$ — белые кристаллы, имеют запах сероводорода вследствие протекающей реакции замещения с участием диоксида углерода. Растворим в воде. Получают спеканием сульфата натрия с углем:

$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO$$

Применяют при удалении волосяного покрова шкур и дублении кож, в производстве сернистых красителей и как флотоагент.

Сульфит натрия Na_2SO_3, **гидросульфит натрия** $NaHSO_3$, **пентаоксодисульфат * динатрия** $Na_2S_2O_5$ (устаревшее нерекомендуемое название — метабисульфит натрия) — белые твердые вещества. Образуются при введении диоксида серы в раствор гидроксида или карбоната натрия. При действии сильных кислот выделяют SO_2. Сульфит натрия ниже 37 °C кристаллизуется в виде гептагидрата $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$.

Применяют в качестве отбеливающего, дезинфицирующего и консервирующего средств, как добавки к фотографическим проявителям и закрепителям, в качестве восстановителя для очистки хроматных сточных вод.

Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ — белые кристаллы. При охлаждении легко образует пересыщенный раствор. Получают по реакции серы с сульфитом натрия в кипящем растворе:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

или при пропускании обжиговых газов (побочный продукт обжига пирита) в раствор смеси карбоната и сульфида натрия:

$$Na_2CO_3 + 2Na_2S + 4SO_2 = 3Na_2S_2O_3 + CO_2$$

---

* Строение этого аниона необычно — $(O_2S—SO_3)^{2-}$, он содержит связь S—S со степенями окисления серы (+III) и (+V) соответственно. — *Прим. ред.*

При подкислении раствора тиосульфата натрия образуется коллоидный раствор серы:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S + H_2O$$

Хлорид серебра $AgCl$ и другие малорастворимые соли серебра можно перевести в раствор под действием тиосульфата натрия (образуются тиосульфатные комплексы). На этом основано применение тиосульфата натрия в фотографических закрепителях (см. 20.5). $Na_2S_2O_3$ используется также в производстве бумаги при отбелке ее хлором (как «антихлор»):

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HCl$$

В аналитической практике применяется как титрант для количественного определения иода:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

тетра-
тионат
натрия

Нитрат натрия $NaNO_3$ — белые, гигроскопичные, хорошо растворимые в воде кристаллы. Т. пл. 311 °С. При 380 °С нитрат разлагается с образованием нитрита натрия и газообразного кислорода:

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$$

При нагревании с концентрированной серной кислотой можно отогнать довольно чистую азотную кислоту:

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

В природе нитрат натрия в больших количествах содержится в месторождениях чилийской селитры, которую в Европе еще перерабатывают на азотную кислоту и гидроксид натрия. $NaNO_3$ применяют как составную часть удобрений и взрывчатых веществ, а также как окислитель в производстве стекла и эмалей.

Нитрит натрия $NaNO_2$ — белые, очень хорошо растворимые в воде кристаллы. Т. пл. 271 °С. Ядовит.

В промышленности нитрит натрия получают по реакции нитрозных газов (смесь NO и NO_2) с гидроксидом натрия. Из эквимолярной смеси NO и NO_2 образуется в основном $NaNO_2$, а при избытке NO_2 — еще и $NaNO_3$. Наоборот, при действии сильных кислот на $NaNO_2$ происходит выделение нитрозных газов.

Применяют $NaNO_2$ в производстве азокрасителей, как компонент смеси для воронения ($NaOH + NaNO_3 + NaNO_2$) и как средство для придания естественной окраски вареным мясным изделиям при их подсаливании ($NaCl$ с 0,4 % $NaNO_2$ сохраняет красный цвет вареного мяса вследствие образования окрашенного аддукта NO с миоглобином).

Амид натрия $NaNH_2$ — белые кристаллы, т. пл. 206 °С. При попадании на вещество воды взрывается, на воздухе постепенно образует желтые взрывчатые продукты окисления. Амид натрия можно получить из смеси $Na + NH_3$. Применяют для органических синтезов, например в производстве красителя индиго, а также для получения **азида натрия** NaN_3 по реакции:

$$NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + H_2O$$

Гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$ — белый, негигроскопичный кристаллический порошок. Умеренно растворим в воде. При 300 °С разлагается на карбонат натрия и диоксид углерода:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

При комнатной температуре газообразный CO_2 межно получить из $NaHCO_3$ при действии кислот-неокислителей. Получается как промежуточный продукт в производстве карбоната натрия по способу Сольве (см. выше). Применяют $NaHCO_3$ в качестве компонента моющих и огнетушащих средств, искусственных минеральных вод и лимонадов, как источник CO_2 в хлебопекарной промышленности, а также как лекарственный препарат (для нейтрализации повышенной кислотности желудочного сока).

Свойства некоторых других соединений натрия см. в разделах, посвященных соответствующим кислотам.

11.5. КАЛИЙ

Открытие. Калий К в виде металла впервые получен в 1807 г. (Дэви, Англия) при электролизе расплава гидроксида калия.

Распространение в природе. Калий — седьмой элемент по распространенности в земной коре. Содержится только в связанном виде в минералах, морской воде, растениях и живых организмах. В 1 л морской воды содержится 0,38 г ионов K^+, что значительно ниже (примерно 40 : 1) по сравнению с содержанием ионов Na^+, это объясняется лучшей адсорбцией ионов K^+ при переносе их в море из мест выветривания и разрушения минералов.

Минералы:

сильвин KCl
карналлит $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$
каинит $KMg(SO_4)Cl \cdot 3H_2O$
шёнит $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
полигалит $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$
ортоклаз $K(AlSi_3O_8)$

Радиоактивность. Калий содержит примерно 0,01 % изотопа ^{40}K, который слабо радиоактивен и при β-распаде переходит в нуклид ^{40}Ca. Радиоактивный ^{40}K наряду с ^{238}U и ^{232}Th вносит большой вклад в геотермический запас Земли (внутренняя теплота земных недр).

Обнаружение. По сине-фиолетовому окрашиванию пламени, хорошо наблюдаемому через кобальтовое (синее) стекло. С помощью реакций осаждения с образованием мало растворимых в воде соединений белого цвета — тетрафенилбората(III) калия $K[B(C_6H_5)_4]$ и перхлората калия $KClO_4$.

Физиологическое действие. Жизненно важный элемент для растений и животных (калийные удобрения). В отличие от ионов Na^+ катионы калия всегда находятся внутри клеток. В организме человека содержится ≈ 175 г калия; суточная потребность достигает ≈ 4 г.

Получение. 1. Электролиз расплава гидроксида калия.

2. Нагревание фторида калия с дикарбидом кальция:

$$2KF + CaC_2 = 2K + 2C + CaF_2$$

Оба способа используются в промышленности.

Свойства (см. также табл. 23). Калий — более реакционноспособный металл, чем натрий. При контакте его с водой развивается бурная реакция с

образованием гидроксила калия и водорода (возможно выбрасывание кусочков калия, *следует соблюдать меры предосторожности*, как и при работе с натрием); выделяющийся водород тотчас же загорается фиолетовым пламенем. На воздухе нагретый металл сгорает до оранжевого надпероксида калия KO_2. Пар калия имеет зеленовато-голубую окраску.

В лаборатории остатки калия уничтожают пентанолом:

$$2C_5H_{11}OH + 2K = 2K(C_5H_{11}O) + H_2$$

О растворимости калия в жидком аммиаке см. 11.1.

Сплав калия (67 % мол.) с натрием плавится уже при —12,5 °C.

11.6. СОЕДИНЕНИЯ КАЛИЯ

Гидроксид калия KOH

Тривиальные названия: едкое кали; водный раствор KOH — калийный щелок, раствор KOH в этаноле — спиртовый калийный щелок.

Получение. Электролиз раствора KCl ртутным или диафрагменным методом (аналогично производству NaOH, см. 11.4).

Свойства. Белая гигроскопичная кристаллическая масса. Т. пл. 360 °C, т. кип. 1327 °C. Поглощает диоксид углерода из воздуха. Гидроксид калия очень хорошо растворяется в воде с сильным разогреванием раствора (*необходимо соблюдать осторожность, возможно разбрызгивание раствора!*). Водный раствор имеет сильнощелочную реакцию. Подобно NaOH гидроксид калия вытесняет аммиак из солей аммония в водном растворе, например:

$$NH_4Cl + KOH = NH_3 \cdot H_2O + KCl$$

Применение. Исходный продукт для получения различных солей калия, жидких мыл и некоторых красителей. Используется как электролит в никель-кадмиевом аккумуляторе, в виде спиртового раствора для синтеза ксантогенатов (полупродуктов в производстве флотореагентов), как прижигающее средство в хирургии.

Нитрат калия KNO_3

Тривиальные названия: селитра, калийная селитра.

Распространение в природе. Встречается в виде небольших залежей.

Получение. 1. Из гидроксида или карбоната калия и азотной кислоты:

$$KOH + HNO_3 = KNO_3 + H_2O$$

2. Конверсия природного нитрата натрия по реакции

$$NaNO_3 + KCl = NaCl + KNO_3$$

При смешивании горячего насыщенного раствора нитрата натрия с хлоридом калия выпадает менее растворимый хлорид натрия; при охлаждении фильтрата осаждается конвертированная селитра.

Свойства. Белые негигроскопичные кристаллы, очень горькие на вкус. Т. пл. 339 °C. Хорошо растворим в воде при нагревании, мало растворим — на холоду. При нагревании выше температуры плавления разлагается на

нитрит калия и кислород:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

Сера и древесный уголь загораются при контакте с расплавленным KNO_3.

Применение. Нитрат калия — составная часть *черного пороха* (75 % нитрата калия + 15 % древесного угля + 10 % серы), который в настоящее время используется в качестве мягкого взрывчатого вещества для дробления на куски залежей рыхлых минералов (соли, сланцы). Используется также в производстве стекла и минеральных удобрений.

Карбонат калия K_2CO_3

Тривиальное название: поташ.

Получение. 1. Взаимодействие гидроксида калия в водном растворе с диоксидом углерода.

2. Поташ-формиатный способ. Он основан на реакции сульфата калия в присутствии гидроксида кальция при 230 °C и 1,5 МПа (≈15 атм) с монооксидом углерода (компонентом генераторного газа) с образованием формиата калия (уравнение 1) и последующим окислением выделенного формиата калия при прокаливании в токе воздуха (уравнение 2):

$$K_2SO_4 + Ca(OH)_2 + 2CO = 2K(HCOO) + CaSO_4 \quad (1)$$

$$2K(HCOO) + O_2 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \quad (2)$$

Свойства. Белый гигроскопичный порошок. Т. пл. 894 °C. Очень хорошо растворяется в воде. Водный раствор показывает щелочную реакцию вследствие гидролиза K_2CO_3 по аниону.

При взаимодействии карбоната калия с кислотами образуются соли этих кислот с выделением диоксида углерода.

Применение. Продукт для получения калиевых стекол и мыл, полисульфида калия, фотографических проявителей. Используется как химический разрыхлитель теста в производстве хлебобулочных изделий и пряников. Горячий раствор K_2CO_3 служит средством для удаления CO_2 из технических газов:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3$$

В результате реакции образуется гидрокарбонат калия.

Другие соединения калия

Хлорид калия KCl — белые кристаллы, остро-соленые на вкус, т. пл. 770 °C. Растворим в воде. Получают KCl из природного сырья с помощью флотации или перекристаллизации. Применяют как исходное вещество для получения всех других соединений калия; важнейшая составная часть калийных удобрений.

Бромид калия KBr — белые кубические кристаллы, т. пл. 742 °C. Лучше растворим в воде, чем KCl. Получают по реакции в водном растворе гидроксида калия, брома и аммиака:

$$6KOH + 3Br_2 + 2NH_3 = 6KBr + 6H_2O + N_2$$

Применяют в качестве замедлителя и антивуалирующего средства в фотографических проявителях, для получения бромида серебра и в медицине как успокоительное средство.

Иодид калия KI — белые кубические кристаллы, т. пл. 682 °C. Очень хорошо растворим в воде. Раствор KI химически растворяет свободный иод с образованием коричневой соли $KI \cdot I_2$ (*иодная вода*) *.

Иодид калия получают по реакции гидроксида калия в водном растворе с иодом (уравнение 1) с последующим прокаливанием образующейся иодид-иодатной смеси с углем (уравнение 2):

$$6KOH + 3I_2 = 5KI + KIO_3 + 3H_2O \quad (1)$$

$$2KIO_3 + 3C = 2KI + 3CO_2 \quad (2)$$

Иодид калия применяют для получения иодида серебра(I), иодирования поваренной соли, в медицине.

Сульфат калия K_2SO_4 — белые кристаллы, т. пл. 1074 °C. Хорошо растворим в воде. Получают из хлорида калия и сульфата магния. Применяют в качестве компонента минеральных удобрений, растворимого стекла и для получения различных калиевых квасцов.

Полисульфиды калия $K_2(S_n)$, $n = 2-6$ — смесь, называемая «серной печенью». Получают сплавлением карбоната калия с серой при 250 °C (обычно содержит примесь **тиосульфата калия** K_2SO_3S). ⟨Часто в состав «серной печени» в качестве основных компонентов входят полисульфиды натрия $Na_2(S_n)$, если для ее получения берется природная смесь соды и поташа.⟩

Полисульфиды применяют для сульфидирования стальных, чугунных, латунных, медных и серебряных изделий (на поверхности металла образуется сульфид и металл окрашивается им в характерный для этого сульфида цвет, обычно коричневый или черный).

Калийные удобрения — калиевые соли, используемые как источник калия для питания растений. К ним относятся природные калийные соли — минералы сильвин, карналлит и каинит, продукты их переработки — соли KCl, K_2SO_4 и $K_2Mg(SO_4)_2$, а также зола растений. Особенно необходимы калийные удобрения для картофеля, льна, бобовых трав и подсолнечника.

Свойства некоторых других соединений калия см. в разделах, посвященных соответствующим кислотам.

11.7. РУБИДИЙ, ЦЕЗИЙ, ФРАНЦИЙ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Открытие. Рубидий Rb и цезий Cs обнаружены в 1860—1861 г. немецкими учеными Бунзеном и Кирхгофом с помощью спектрального анализа (темно-красная линия для Rb, светло-голубая — для Cs) в воде минерального источника.

Франций Fr обнаружен в продуктах радиоактивного распада актиния в 1939 г. (Пере, Франция).

Распространение в природе. Рубидий и цезий — спутники калия в воде минеральных источников, соляных пластах и минералах. Содержание их

---

* Точнее, образуется комплексная соль — дииодоиодат(I) калия $K[I(I)_2]$, анион которой имеет желто-коричневую окраску. — *Прим. ред.*

незначительное; так, карналлит включает 0,015—0,04 % Rb, содержание цезия еще меньше. Единственным и очень редким минералом цезия является поллуцит $CsAl(Si_2O_6)$.

Получение. Рубидий и цезий получают из хлоридов или дихроматов нагреванием с кальцием (магнием, цирконием) в вакууме или электролизом расплава солей.

Свойства (см. также табл. 23). Рубидий и цезий — очень реакционноспособные металлы. На воздухе мгновенно покрываются оксидной пленкой серого цвета; большие куски металлов самовозгораются на воздухе за несколько секунд. С водой происходит взрывоподобная реакция, сопровождающаяся самораскаливанием металла.

Цезий из всех стабильных (нерадиоактивных) простых веществ имеет наибольший атомный объем. Атомы рубидия и цезия под воздействием света испускают электроны — *фотоэлектрический эффект.*

Соединения рубидия и цезия по свойствам во многом схожи с соединениями калия.

Франций Fr — радиоактивный элемент, наиболее долгоживущий изотоп ^{223}Fr (период полураспада 22 мин). Свойства франция и его соединений еще мало изучены.

Применение. Цезий используется в фотоэлементах (в виде сплавов $Ag/Ag_2O/Cs$ или Cs_2O/Sb-Cs) и источниках инфракрасного излучения. Нуклид цезий-137 заменяет кобальт-60 в медицинских источниках излучения. Рубидий применяется только при проведении научно-исследовательских работ.

12. ЭЛЕМЕНТЫ IIA ГРУППЫ

12.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы и их символы: бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra; последний элемент радиоактивен. Групповое название — *щелочноземельные металлы* — относится только к Ca, Sr, Ba и Ra.

Свойства (табл. 24). Несколько более тяжелые и твердые, плавящиеся при более высокой температуре и менее реакционноспособные металлы по сравнению со щелочными металлами. Химическая активность увеличивается с повышением порядкового номера. Так, бериллий и магний устойчивы по отношению к воде, а щелочноземельные металлы реагируют с ней:

$$M + 2H_2O = M(OH)_2 + H_2 \qquad (M = Ca—Ra)$$

Все металлы этой группы обладают большим сродством к кислороду и образуют устойчивые оксиды.

Гидроксиды проявляют основные свойства за исключением гидроксида бериллия, который амфотерен. Гидроксид бария вследствие его хорошей растворимости в воде относят к щелочам.

Соли (карбонаты, сульфиты, сульфаты и соли других кислородсодержащих кислот) легче и при более низких температурах разлагаются на соответствующие оксиды, чем соли щелочных элементов. Растворимость в воде солей элементов IIA группы различна; есть *хорошо растворимые* соли — хлориды, бромиды, иодиды, сульфиды (Ca — Ra), нитраты, нитриты, цианиды

Таблица 24. Свойства элементов IIA группы

	Бериллий Be	Магний Mg	Кальций Ca	Стронций Sr	Барий Ba	Радий Ra
Порядковый номер элемента	4	12	20	38	56	88
Относительная атомная масса	9,012	24,305	40,078	87,62 (1)	137,328	226,025
Содержание в земной коре, %	$5{,}3 \cdot 10^{-4}$	1,95	3,38	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	$2{,}6 \cdot 10^{-2}$	—
Температура плавления, °C	1280	650	851	770	710	≈ 700
Температура кипения, °C	2967	1102	1437	1365	1637	1140
Плотность при 20 °C, г/см³	1,86	1,75	1,55	2,64	3,61	≈ 6
Твердость	← Возрастание					
Степень окисления	+II	+II	+II	+II	+II	+II
Реакционная способность	Возрастание →					
Металлические (основные) свойства	Возрастание →					
Растворимость в воде						
гидроксидов	Возрастание →					
сульфатов	← Возрастание					
Температура разложения карбонатов	Возрастание →					
Окраска пламени	—	—	Темно-оранжевая	Темно-красная	Светло-зеленая	Темно-красная

(Mg — Ra), ацетаты (Mg — Ra) и *малорастворимые* и *практически нерастворимые* соли — фториды (кроме Be), сульфаты (кроме Be и Mg), ортофосфаты, карбонаты, силикаты и бораты.

Катионы металлов IIA группы бесцветны в кристаллах и в водном растворе (окраска некоторых солей объясняется цветом аниона). Восстановление катионов M^{2+} до металла можно провести электролизом в водном растворе с применением только ртутного катода, в неводной среде или в расплаве.

12.2. БЕРИЛЛИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Открытие. Бериллий Be как элемент открыт в 1798 г. (Воклен, Франция); в виде металла получен в 1828 г. (Вёлер, Германия).

Распространение в природе. Очень редкий элемент, встречается только в связанном виде.

Минералы:

берилл $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$
изумруд — зеленая разновидность берилла (0,3 % Cr_2O_3)
аквамарин — зелено-голубая разновидность берилла (примесь Fe)
фенакит Be_2SiO_4
хризоберилл $(BeAl_2)O_4$
александрит — зеленая разновидность хризоберилла (примесь Cr^{III})

Получение. 1. Электролиз расплава галогенидных комплексов бериллия, например тетрафторобериллата(II) натрия $Na_2[BeF_4]$.

2. Термическое восстановление фторида бериллия BeF_2 кальцием в вакууме.

Свойства (см. также табл. 24). Светло-серый металл, очень твердый, при наличии примесей — хрупкий. Устойчив в сухом воздухе. Реагирует с горячей водой. В раствор переводится кислотами-неокислителями, кислотами-окислителями (HNO_3 при нагревании) и концентрированными растворами щелочей.

Применение. Бериллий используется для изготовления деталей и устройств атомных реакторов (замедлитель и отражатель нейтронов), как легирующая добавка специальных сплавов, например входит в состав бериллиевой бронзы, из которой изготавливаются безыскровые контакты, служит материалом для «окошек» рентгеновских трубок (по сравнению с алюминием лучшая проницаемость для рентгеновых лучей).

Соединения. Все соединения бериллия ядовиты.

Гидроксид бериллия $Be(OH)_2$ амфотерен:

$$Be(OH)_2 + 2H_3O^+ = [Be(H_2O)_4]^{2+}$$

катион тетрааквабериллия (II)

$$Be(OH)_2 + 2\ OH^- = [Be(OH)_4]^{2-}$$

тетрагидроксобериллат (II)-ион

Оксид бериллия BeO используется как огнеупорный материал, например для изготовления камер сгорания космических ракет. ⟨При спекании с гра-

фитом оксид бериллия переходит в **карбид бериллия** Be_2C — тугоплавкое вещество, полностью гидролизующееся в воде:

$$Be_2C + 4H_2O = 2Be(OH)_2 + CH_4$$

В лаборатории Be_2C можно использовать в качестве твердого источника химически чистого метана.〉

12.3. МАГНИЙ

Открытие. Магний Mg впервые получен в 1808 г. (Дэви, Англия).

Распространение в природе. Магний — восьмой элемент по распространенности в литосфере Земли. Химически связанный магний входит в состав многих минералов. Ионы Mg^{2+} содержатся в морской воде (до 1,27 г Mg^{2+} в 1 л воды) и живых организмах. Наличие ионов Mg^{2+} в пресной воде обусловливает ее жесткость (см. 12.7). Хлорофилл зеленых растений является комплексным соединением магния.

Минералы:

оксиды

шпинель (благородная) $(MgAl_2)O_4$
магнезиохромит $(MgCr_2)O_4$
магнезиоферрит $(MgFe_2)O_4$

карбонаты

доломит $CaMg(CO_3)_2$
магнезит $MgCO_3$

хлориды

бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
карналлит $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$

сульфаты

кизерит $MgSO_4 \cdot H_2O$
каинит $KMg(SO_4)Cl \cdot 3H_2O$
шенит $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
эпсомит $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

силикаты

оливин $(Mg, Fe)_2SiO_4$
сепиолит (морская пенка) $Mg_4(Si_6O_{15})(OH)_2 \cdot 6H_2O$
серпентин (хризотил-асбест) $Mg_6(Si_4O_{11})(OH)_6 \cdot H_2O$
тальк (стеатит) $Mg_3Si_4O_{11}(OH)_2$
энстатит $Mg_2Si_2O_6$

Обнаружение. Соединения магния не окрашивают пламени горелки. Отделение магния от тяжелых металлов, алюминия и щелочноземельных металлов основано на образовании малорастворимой соли — гексагидрата ортофосфата аммония-магния $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$. Эта соль выпадает в виде белых кристаллов характерной формы из раствора, содержащего ионы Mg^{2+}, при добавлении смеси $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl + Na_2HPO_4$. Известны также органические реактивы на ион Mg^{2+}: титановый желтый (из щелочного раствора, содержащего Mg^{2+}, при действии этого реактива выпадает ярко-красный осадок) и 8-гидроксихинолин (из аммиачного раствора выпадает зеленовато-желтый осадок).

Физиологическое действие. Жизненно важный элемент для высших растений и животных. Хлорофилл, в структуру которого входит магний, играет главную роль в процессе фотосинтеза. Магнийсодержащие удобрения обязательны для внесения в почву. Для людей ежедневная потребность магния равна 0,2—0,5 г.

Получение. Электролиз расплава $MgCl_2$ (в смеси с другими хлоридами) при 740 °C с применением стального катода и угольного анода. Реакция на

катоде: $Mg^{2+} + 2e^- = Mg$. Образующийся магний всплывает на поверхность расплава.

Свойства (см. также табл. 24). Серебристо-белый металл, очень легкий (легчайший конструкционный металл), мягкий и пластичный; плохо поддается литью, сварке и пайке. На воздухе поверхность металла покрывается защитным слоем оксидной пленки. При поджигании сгорает яркой вспышкой (УФ-излучение) и образует оксид MgO. Возгорание магния возможно даже при обработке резанием (*следует соблюдать меры предосторожности!*). Горящий магний тушат мелкой железной стружкой, но не водой или песком, так как водяной пар и диоксид кремния активно реагируют с магнием:

$$Mg + H_2O_{(г)} = MgO + H_2$$
$$2Mg + SiO_2 = 2MgO + Si$$

Кипящая вода также восстанавливается магнием:

$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$$

При прокаливании магния на воздухе, кроме оксида, образуется нитрид магния Mg_3N_2. Кислоты, даже слабые, окисляют магний; щелочи на него не действуют. Органические галогенпроизводные реагируют с магнием в безводном диэтиловом эфире, например:

$$Mg + C_2H_5Br = \underset{\text{этилмагний-бромид}}{C_2H_5MgBr}$$

(подробнее см. 33.1). Магний относится к самым неблагородным металлам, и поэтому он электролитически осаждается из водного раствора.

Сплавы магния имеют хорошие деформационные и литейные свойства. Например, сплав магния с алюминием и цинком (до 10 % Al и 3 % Zn) отличается легкостью и высокой механической прочностью.

Применение. Компонент конструкционных сплавов, применяемых в авиа- и автомобилестроении. Используется в пиротехнике, в органических синтезах, для изготовления растворимых анодов, применяемых для электрохимической защиты от коррозии.

12.4. СОЕДИНЕНИЯ МАГНИЯ

Оксид магния (жженая магнезия) MgO — белый порошок или спеченная белая масса, т. пл. ≈2800 °C. Получают прокаливанием карбоната магния при 800—900 °C или по реакции хлорида магния с горячим водяным паром:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2; \qquad MgCl_2 + H_2O_{(г)} = MgO + 2HCl$$

Применяют в производстве огнеупорных конструкционных материалов, для изготовления керамической химической посуды. Используется в медицине как мягкое нейтрализующее средство (при повышенной кислотности желудочного сока).

Оксид магния — компонент магнезиального цемента. Его готовят перемешиванием MgO с концентрированным раствором $MgCl_2$. Полученная глинообразная масса через несколько часов затвердевает (с поглощением воды) в прочный, твердый как мрамор монолит, химический состав которого отвечает **гидроксиду-хлориду магния** MgCl(OH). Часто в магнезиальный цемент вво-

дят наполнители (опилки, стружки и др.) и используют его как легкий строительный материал.

Сульфат магния $MgSO_4$ кристаллизуется из горячей воды в виде $MgSO_4 \cdot H_2O$, из холодной — в виде $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Кристаллогидрат $MgSO_4 \cdot H_2O$ (минералогическое название — кизерит) используется как компонент минеральных удобрений. Кристаллогидрат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (тривиальное название — английская соль) хорошо растворяется в воде в отличие от сульфатов щелочноземельных металлов, горький на вкус; применяется в медицине.

Гидроксид магния $Mg(OH)_2$ — белый порошок. В воде очень мало растворим. Выпадает в виде хлопьевидного осадка из растворов солей магния при добавлении щелочей, например:

$$MgSO_4 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Соли аммония (растворы которых имеют $pH < 7$ вследствие гидролиза) препятствуют осаждению гидроксида магния, а выпавший ранее осадок переходит в раствор.

Карбонат магния $MgCO_3$ встречается в природе в виде минерала магнезита. При нагревании дает MgO. Из водного раствора солей магния, например $MgSO_4$, при добавлении карбонатов (Na_2CO_3, K_2CO_3) осаждается гидроксид-карбонат магния примерного состава $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$. Он представляет собой белый, очень рыхлый, сыпучий и легкий порошок, который используют в парфюмерии (вводят в состав пудры, зубного порошка), медицине (медицинский цемент), а также как средство для чистки металлических изделий и наполнитель в производстве бумаги и каучука.

Хлорид магния $MgCl_2$ кристаллизуется из водного раствора в виде $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Кристаллогидрат — белый, очень гигроскопичный кристаллический порошок. Безводный $MgCl_2$ получают из $MgCO_3$ путем его прокаливания и последующего спекания образовавшегося оксида магния с углем в токе хлора (*восстановительное хлорирование*):

$$MgO + C + Cl_2 = MgCl_2 + CO$$

Хлорид магния применяют для получения магния, магнезиального цемента и холодильных смесей.

Природный двойной хлорид — карналлит $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ — важнейшее сырье для производства магния, используется также как удобрение. В виде синтетического препарата применяется в медицине (входит в состав лечебных ванн) и в городском быту как средство для оттаивания снега и льда.

Силикаты магния (см. 14.6).

Магнийсодержащие удобрения. Потребность культурных растений в магнии обеспечивается внесением в почву магнийсодержащих калийных, фосфорных и известковых удобрений, в состав которых входят соли $Mg_3(PO_4)_2$, $MgSO_4$, $MgCO_3$ и др.

12.5. КАЛЬЦИЙ

Открытие. Кальций Ca в виде металла впервые получен в 1808 г. (Дэви, Англия).

Распространение в природе. Кальций — пятый элемент по распространенности в литосфере Земли. Входит в состав многих горных пород и минера-

лов. Содержится в почвах, живых организмах и природных водах (0,4 г ионов Ca^{2+} в 1 л морской воды).

Жесткость пресной воды создается в основном также ионами Ca^{2+} (см. 12.7).

Минералы:

карбонаты
кальцит (известковый шпат, известняк, мрамор, мел) $CaCO_3$
доломит $CaMg(CO_3)_2$
сульфаты
ангидрит $CaSO_4$
гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
фторид
флюорит (плавиковый шпат) CaF_2
силикаты
анортит (известковый полевой шпат) $CaAl_2Si_2O_8$ и многие др.

фосфаты

апатиты; разновидности — гидроксилапатит (фосфорит) $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ и фторхлорапатит (обычно апатит) * $Ca_5(PO_4)_3(Cl, F)$

Обнаружение. По окрашиванию пламени в оранжево-красный цвет, если соединение кальция летучее. С помощью реакции осаждения оксалатом аммония из водных растворов солей кальция белого малорастворимого оксалата кальция CaC_2O_4.

Физиологическое действие. Жизненно важный элемент для животных и растений. В организме взрослого человека содержится ≈2 % Ca, причем 99 % находятся в форме различных фосфатов в костях и зубах; наличие ионов Ca^{2+} необходимо для обеспечения свертываемости крови. Суточная норма для человека составляет 1 г Ca^{2+}. Недостаток кальция в организме вызывает размягчение и хрупкость костей; на фоне нарушения известкового и фосфорного обмена веществ при недостатке витамина D развивается рахит. Из карбоната кальция построены кораллы, раковины фораминиферов, моллюсков и др.

Получение. Электролиз расплава смеси хлорида кальция с хлоридом калия при 850 °C с применением железного катода.

Свойства (см. также табл. 24). Серебристо-белый вязкий металл, ножом не режется. Расплывается на воздухе в результате образования гидроксида и карбоната. При нагревании на воздухе горит светло-красным пламенем и переходит в смесь оксида CaO и нитрида кальция Ca_3N_2. В отличие от магния с водой вступает в интенсивную реакцию:

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

Образующийся прозрачный ненасыщенный раствор гидроксида кальция — *известковая вода* — быстро мутнеет из-за насыщения раствора и выпадения малорастворимого гидроксида $Ca(OH)_2$.

---

* Запись в формуле двух анионов через запятую означает, что они могут взаимозаменять друг друга, но, как правило, содержатся оба в минерале в различных соотношениях, что зависит от месторождения.

Кальций менее летуч, чем K, Rb и Cs, поэтому их можно получать при нагревании соответствующих соединений с кальцием, например:

$$2CsCl + Ca = CaCl_2 + 2Cs$$

Применение. Кальций входит в состав сплавов, например антифрикционного металла (0,73 % Ca, 0,55 % Na, 0,04 % Li, остальное Rb). Используется для получения редких металлов в качестве поглотителя кислорода и азота при выделении благородных газов из воздуха.

12.6. СОЕДИНЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

Карбонат кальция $CaCO_3$

Распространение в природе. Карбонат кальция — очень распространенное природное вещество. Он образует ряд минералов и осадочных горных пород:

кальцит (известковый шпат) — минерал, содержащий очень чистый $CaCO_3$
исландский, или двупреломляющий, шпат — чистая и прозрачная разновидность кальцита
известняк — осадочная горная порода $CaCO_3$ с примесью глины
мрамор — разновидность известняка, кристаллическая горная порода
мел — тонкозернистая разновидность известняка
известковый туф (травертин) — порода, образовавшаяся в результате осаждения $CaCO_3$ из горячих углекислотных источников в присутствии органических остатков растений
мергель — осадочная горная порода $CaCO_3$ с примесью глины (до 50—70 %), разновидность известняка

Выветривание горных пород. Под воздействием колебаний температуры, дождя и почвенных вод развивается процесс изменения химического состава известняков и их разрушения. Из известняков кальций постепенно переходит в раствор в результате образования растворимого гидрокарбоната:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$$

Известняки растрескиваются, растворимые соли вымываются и в толще пород возникают карстовые пещеры. Известковые породы, как правило, обеднены водой, поскольку дождевая вода проходит через их пустоты и трещины. При испарении природных вод, содержащих $Ca(HCO_3)_2$, вновь осаждается $CaCO_3$, например в пещерах в виде сталактитов и сталагмитов.

Ионы Ca^{2+}, попавшие в морскую воду, усваиваются живыми организмами и через них осаждаются в виде слоев ракушечника, коралловых рифов и т. п.

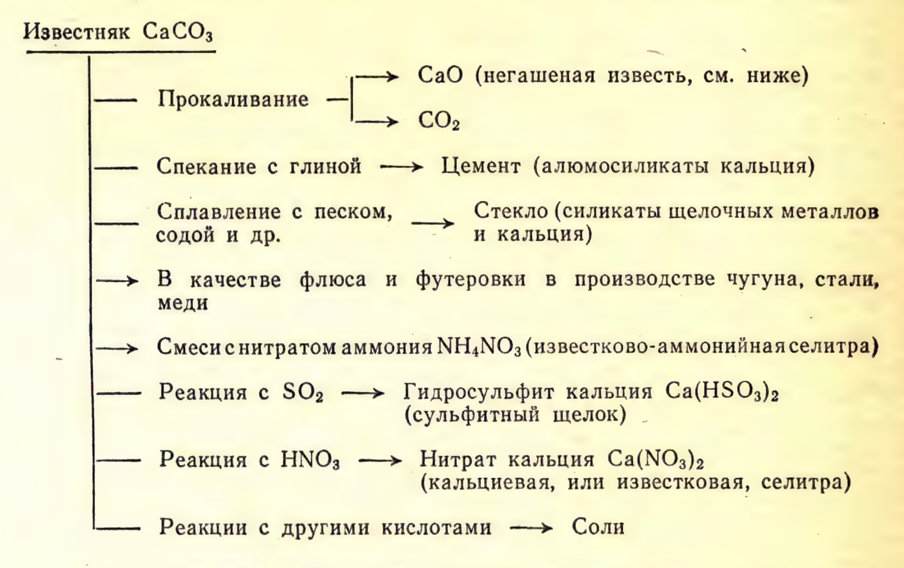
Свойства. Чистый карбонат кальция — твердое белое вещество. Очень мало растворим в воде. При 900 °C разлагается (термически диссоциирует) на оксид кальция и диоксид углерода:

$$CaCO_{3\,(т)} = CaO_{(т)} + CO_{2\,(г)}; \qquad \Delta H^\circ = +179 \text{ кДж}$$

Реагирует с кислотами с выделением CO_2 и образованием соответствующих солей кальция.

Применение. Природный карбонат кальция — известняк — используется в производстве строительных материалов, азотных минеральных удобрений,

в металлургии, в химической промышленности. Основные области применения известняка:



Исландский шпат служит для получения поляризованного света в призмах Николя. Известняк и известковый туф используются непосредственно как строительные камень и щебень, для добавки в бетон и в виде пластин как кровельный шифер. Мрамор — материал для изготовления скульптур и как источник диоксида углерода в лаборатории. Отмученный мел потребляется в побелке для стен, потолков и как компонент оконной замазки (85 % $CaCO_3$ + 15 % олифы), осажденный мел (мелкодисперсный однородный порошок) входит в состав зубных порошков и паст, а также применяется как наполнитель в производстве бумаги.

Оксид кальция CaO

Тривиальное название: негашеная известь.

Получение. Прокаливание карбоната кальция; в технике этот процесс называется *обжигом* известняка. Кусковой известняк загружают в шахтную, кольцевую или вращающуюся печь и прокаливают при 1100 °С в токе воздуха или горючего газа.

Свойства. Белый порошок, плавящийся при ≈ 2500 °С. При прокаливании излучает почти белый свет. Неочищенный технический продукт (для строительных работ) — серый или коричневый пористый кусковой материал. С водой протекает сильно экзотермическая реакция (*гашение извести*):

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

так что часть воды даже испаряется.

Применение. Оксид кальция — важнейшее промышленное сырье:

Негашеная известь
CaO

— Гашение извести ⟶ Гашеная известь $Ca(OH)_2$ (см. ниже)
— Спекание с углем (в дуговых печах) ⟶ Карбид кальция CaC_2 (см. ниже)
— Известковые удобрения

Обожженный, чистый доломит $CaO + MgO$ (*венская известь*) используется для полировки и обезжиривания металлических поверхностей, например в гальванотехнике.

Гидроксид кальция $Ca(OH)_2$

Тривиальные названия: гашеная известь; прозрачный (почти насыщенный) водный раствор $Ca(OH)_2$ — известковая вода, водная суспензия $Ca(OH)_2$ — известковое молоко.

Получение. Взаимодействие оксида кальция с водой *(гашение извести)*.

Свойства. Белый порошок. Мало растворим в воде (0,16 г в 100 г воды). Известковая вода имеет щелочную реакцию и мутнеет на воздухе в результате взаимодействия с диоксидом углерода с выпадением осадка карбоната кальция:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

При пропускании диоксида углерода в известковую воду получающийся вначале осадок $CaCO_3$ затем полностью исчезает, поскольку малорастворимый карбонат переходит в хорошо растворимый гидрокарбонат кальция:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

При нагревании раствора вновь осаждается $CaCO_3$, термическая устойчивость которого намного выше, чем у гидрокарбоната $Ca(HCO_3)_2$.

Применение. Основные области применения гашеной извести: приготовление известкового строительного раствора, производство хлорной извести [смесь $Ca(ClO)_2$, $CaCl_2$ и $Ca(OH)_2$] и других соединений кальция, известковых удобрений и защитных средств для растений (известково-серный отвар), каустификация соды Na_2CO_3 и поташа K_2CO_3, умягчение воды, дубление кож, нейтрализация сточных вод, выделение органических солей кальция из растительных соков и получение самих органических кислот по обменной реакции с серной кислотой.

Строительный раствор — тестообразная масса, служащая связующим средством для каменной и кирпичной кладки, отделки (оштукатуривания) поверхностей и для других строительных целей. Состав: песок + связующее + вода. *Воздушный строительный раствор* отвердевает («схватывается») на воздухе, *гидравлический раствор* отвердевает только под водой.

В качестве связующего в воздушных растворах используются гашеная известь (*известковый строительный раствор*), гипс (*гипсовый строительный раствор*) и глина (*глиняный строительный раствор*).

Известковый строительный раствор содержит 10 % CaO, 15 % H_2O и 75 % песка; для его получения смешивают 1 часть тестообразной гашеной извести и 3 части

песка. «Схватывание» такого раствора обусловлено химическим процессом поглощения диоксида углерода из воздуха:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Освобождающаяся вода обеспечивает влажность новых строений.

Гипсовый строительный раствор использовался еще 3—4 тысячи лет тому назад при строительстве древнеегипетских пирамид. «Схватывание» такого раствора обеспечивается химическим связыванием воды (см. ниже, сульфат кальция).

Суглинок (глинистая почва) есть природный глиняный строительный раствор. «Схватывание» этого раствора имеет физическую природу: вода испаряется и зерна песка сцепляются с глиной.

В качестве связующего в гидравлических растворах используются цемент (*цементный строительный раствор*), гидравлическая известь и смешанное вяжущее.

Цементный строительный раствор отвердевает в результате химического присоединения воды (см. 14.6).

Гидравлическую известь получают при обжиге глиносодержащих известняков; температура обжига должна быть ниже температуры спекания во избежание химического взаимодействия негашеной извести с глиноземом. «Схватывание» строительного раствора с этим связующим достигается химическим поглощением воды.

Смешанное вяжущее получают смешиванием и перемалыванием гидравлических материалов с инициаторами. Например, в качестве вяжущего применяется смесь из цемента, летучей буроугольной золы, гипса или ангидрита. Раствор с таким вяжущим «схватывается» за счет связывания воды. По прочности сцепления поверхностей этот раствор занимает промежуточное место между растворами с гидравлической известью и цементом.

Сульфат кальция $CaSO_4$

Распространение в природе. В земной коре содержится в виде минералов:

ангидрит — безводный $CaSO_4$
гипс — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
алебастр — интенсивно-белая мелкозернистая разновидность гипса
мариенглас — прозрачная разновидность гипса
селенит — тонковолокнистая разновидность гипса

Гипс — один из самых распространенных минералов.

Свойства. Белый кристаллический порошок. Мало растворим в воде (0,2 г в 100 г воды), растворимость *уменьшается при нагревании*. При прокаливании гипса вначале протекает его частичное обезвоживание с образованием $2CaSO_4 \cdot H_2O$, а затем — полная потеря воды. При температуре выше 1000 °С сульфат кальция разлагается на CaO и SO_3.

Обожженный гипс (штукатурный гипс) $2CaSO_4 \cdot H_2O$ получают прокаливанием гипса при 150 °С. Он легко соединяется с водой (экзотермическая реакция):

$$2CaSO_4 \cdot H_2O + 3H_2O = 2(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$$

При более длительном нагревании гипс полностью обезвоживается с образованием ангидрита $CaSO_4$ и способность его присоединять воду снижается.

Высокообжиговый гипс (эстрих-гипс) получают прокаливанием гипса при 1000 °С. Состоит из твердого раствора CaO в $CaSO_4$. Отвердевает медленнее, чем штукатурный гипс, но быстрее, чем известковый строительный раствор.

Применение. Вяжущий строительный материал, сырье для получения серной кислоты и сульфата аммония. Обожженный гипс — материал для изготовления гипсовых отпечатков и форм, перегородочных плит и панелей, каменных полов и т. п.

Карбид кальция (дикарбид кальция) CaC_2

Строение. Карбид кальция CaC_2 можно рассматривать как кальциевое производное ацетилена $H—C{\equiv}C—H$.

Получение. Спекание негашеной извести и различных сортов кокса при 2000 °С в электродуговой печи (100—200 В, 40—90 кА). Реакция протекает по уравнению:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

Процесс требует большой затраты электроэнергии (хотя он и не является электролизом, а всего лишь *электротермолизом*). Образующийся одновременно с твердым CaC_2 отходящий газ (82 % CO, 8—10 % H_2, остальное — N_2) используется подобно синтез-газу и горючему газу.

Свойства. В чистом виде — белые кристаллы, технический продукт окрашен в цвета от серого до коричневого (содержит 80—85 % CaC_2, остальное CaO, Ca_3P_2, CaS, Ca_3N_2, SiC и др.). Водой гидролизуется до ацетилена:

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Хотя сам по себе ацетилен не имеет запаха, однако выделяющийся газ обладает стойким «карбидным» запахом из-за примесей PH_3, NH_3 и H_2S. Карбид кальция CaC_2 следует хранить в герметически закрытой таре, поскольку гидролиз и образование ацетилена протекают даже во влажном воздухе.

Применение. Сырье для получения цианамида кальция, ацетилена и других технически важных органических продуктов. Основные пути переработки карбида кальция:

CaC_2
- Действие воды
  - → Ацетилен (см. 29.3)
  - → Карбидный шлам
- Реакция с N_2 в азотирующей печи → Цианамид кальция $CaCN_2$ (см. 15.7)

Другие соединения кальция

Фторид кальция CaF_2 — белый, нерастворимый в воде порошок, т. пл. 1403 °С. С концентрированной серной кислотой образует фтороводород:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$$

В природе встречается в виде минерала флюорита (плавикового шпата) — обычно больших кристаллов, которые за счет примесей могут иметь желтую, зеленую и фиолетовую окраску.

Фторид кальция — сырье для всей химии фтора, применяется также в качестве флюса в черной и цветной металлургии.

Хлорид кальция $CaCl_2$ — очень гигроскопичное, легко растворимое в воде твердое вещество, т. пл. 772 °С. В лаборатории используется как водопоглощающее средство (в хлоркальциевых трубках, в эксикаторах и т. п.) для осушки жидкостей и газов. Побочный продукт производства соды (см. 11.4).

Сульфид кальция CaS в технике получают прокаливанием сульфата кальция с углем, используют для удаления волосяного покрова шкур перед дублением кож. **Полисульфиды кальция** $Ca(S_n)$ — от $Ca(S_2)$ до $Ca(S_5)$ — получают при длительном кипячении известкового молока с серой, используют как пестицидный препарат для борьбы с мучнистой росой, против клещей и др.

Нитрат кальция $Ca(NO_3)_2$, тривиальное название кальциевая, или известковая, селитра, обычно кристаллизуется из воды в виде кристаллогидрата $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Это белый гигроскопичный кристаллический порошок.

Осаждается на гипсовых стенах животноводческих ферм, поскольку выделяющийся при разложении белковых веществ и карбамида аммиак окисляется нитробактериями в азотную кислоту, которая и образует кальциевую селитру с известью стен.

В природе кристаллогидрат $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ встречается в виде минерала нитрокальцита.

Известковые удобрения — соединения кальция $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, CaO и $CaCN_2$ (цианамид кальция), а также смеси $CaO + CaCO_3$, суперфосфат и томасова мука. В качестве известковых удобрений используют как природные материалы (известняк, доломит, мел, туф и др.), так и продукты их переработки (негашеная и гашеная известь). Применяют для известкования почв с целью снижения их кислотности и обогащения кальцием.

Свойства других солей кальция см. в разделах, посвященных соответствующим кислотам.

12.7. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

Причина жесткости. Жесткость воды обусловлена наличием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}. Чем выше их содержание в природной воде (вода, прошедшая через известковые горные породы и почвы), тем больше ее жесткость. Природная вода, вытекающая из первичных или маловыветренных горных пород, обычно такая же мягкая, как дождевая вода и промышленный конденсат (дистиллированная вода).

Степень жесткости. Количественно жесткость воды характеризуют через суммарное содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}, выраженное в ммоль/л. По жесткости все природные воды делятся на *мягкие* (общая жесткость менее 2 ммоль/л) и *жесткие* со средней степенью жесткости (2—10 ммоль/л) и высокой степенью жесткости (более 10 ммоль/л).

Виды жесткости. Различают общую жесткость, которая складывается из временной и постоянной жесткости.

Временная жесткость (устранимая, или *карбонатная жесткость*) удаляется кипячением воды. Эта жесткость вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$ и количественно равна концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}, которая соответствует удвоенной концентрации гидрокарбонат-ионов HCO_3^-.

Постоянная жесткость (неустранимая, или некарбонатная, жесткость) сохраняется при кипячении воды. Количественно она равна концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} за вычетом временной жесткости. В качестве анионов можно выбрать (произвольно и условно) ионы SO_4^{2-}, хотя в воде могут

также находиться хлориды, нитраты, различные силикаты и фосфаты магния и кальция. Обычно постоянную жесткость характеризуют содержанием $CaSO_4$ и $MgSO_4$, поэтому ее называют *сульфатной жесткостью.*

Проявление жесткости. На внутренних стенках паровых котлов и трубопроводов из жесткой воды осаждаются твердые соли, в основном карбонат и сульфат кальция — *накипь.* Она имеет плохую теплопроводность, потому вызывает местный перегрев стенок котла и коррозию материала стенок. Случайное отделение части накипи от раскаленной стенки может вызвать быстрое испарение воды и взрыв котла.

При стирке белья в жесткой воде увеличивается расход мыла, что обусловлено образованием нерастворимых органических солей кальция и магния, например:

$$2Na(C_{17}H_{35}COO) + Ca(HCO_3)_2 = Ca(C_{17}H_{35}COO)_2 + 2NaHCO_3$$

Кроме перерасхода мыла, при стирке в жесткой воде на ткани осаждаются кальциево-магниевые соли, которые ухудшают ее свойства (желтение) и вызывают появление затхлого запаха. Поэтому для стирки мылом в жесткой воде требуется предварительное умягчение воды (устранение жесткости воды). Синтетические моющие средства обеспечивают эффективный и экономичный процесс стирки в мягкой и жесткой воде, так как они не образуют нерастворимых солей кальция и магния.

В жесткой воде плохо развариваются стручковые овощи, поскольку пектин образует на стенках клеток нерастворимые соединения с ионами кальция и магния.

Умягчение воды. Устранение жесткости воды заключается в удалении из нее ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}. Кипячением воды устраняется только временная жесткость; гидрокарбонаты кальция или магния переходят в малорастворимые карбонаты и таким образом выводятся из воды:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_{3\,(т)} + H_2O + CO_2$$

При введении в воду некоторых реагентов (карбоната натрия, гидроксида кальция, ортофосфата натрия, тетрабората натрия и др.) устраняется вся жесткость, например:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_{3\,(т)} + 2H_2O$$

$$MgSO_4 + Na_2CO_3 = MgCO_{3\,(т)} + Na_2SO_4$$

$$3CaSO_4 + 2Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_{2\,(т)} + 3Na_2SO_4$$

Ортофосфаты менее растворимы, чем карбонаты, поэтому лучшее умягчение достигается с помощью реагента Na_3PO_4.

Современный способ умягчения воды основан на использовании ионообменных смол — ионитов (катионитов и анионитов). Через трубчатый обменник, заполненный смолой в Na^+-форме, пропускают жесткую воду, при этом ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} эквивалентно замещают ионы Na^+ в смоле. Ионит периодически регенерируют, промывая его концентрированным раствором хлорида натрия. Умягчение воды при стирке проводят с помощью комплексообразующих ионитов (полифосфатов натрия, метафосфатов натрия, см. 15.9).

Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} связываются в устойчивые комплексы и становятся инертными по отношению к мылу.

Полное обессоливание воды. Для получения питательной воды паровых котлов, питьевой воды из морской воды и для выделения промышленно полезных, а также экологически опасных солей из промывных вод проводят полное обессоливание воды. Для этого воду подвергают перегонке (дистилляции). Другой способ обессоливания — последовательная обработка воды с помощью катионита и анионита. При пропускании воды через катионитный фильтр ионы металлов в растворе заменяются на ионы H^+, а при пропускании воды через анионитный фильтр анионы кислот в растворе заменяются на ионы OH^-. Таким образом, в целом из воды удаляются соли, а перешедшие в воду ионы H^+ и OH^- взаимно нейтрализуются ($H^+ + OH^- = H_2O$). Периодически иониты промывают разбавленным раствором соответственно серной кислоты и гидроксида натрия.

12.8. СТРОНЦИЙ, БАРИЙ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Открытие. Стронций Sr и барий Ba в виде металлов впервые получены в 1808 г. (Дэви, Англия).

Распространение в природе. Карбонаты и сульфаты обоих элементов находятся в природе в виде минералов.

Минералы:

стронцианит $SrCO_3$
целестин $SrSO_4$
витерит $BaCO_3$
барит (тяжелый шпат) $BaSO_4$

Обнаружение. По окраске пламени горелки — темно-красная для Sr, светло-зеленая для Ba. Количественное определение — с помощью реакции образования белых малорастворимых сульфатов (осадки) $SrSO_4$ и $BaSO_4$ при введении в раствор с ионами Sr^{2+} или Ba^{2+} ионов SO_4^{2-} в присутствии сильной кислоты.

Получение. 1. Нагревание соответствующих оксидов с кальцием или алюминием в вакууме. 2. Выпаривание ртути из амальгамы, которая образуется при электролизе растворов солей стронция и бария на ртутном катоде.

Свойства и применение (см. также табл. 24). Металлы стронций и барий напоминают кальций, но более реакционноспособные. Барий используется в качестве газопоглотителя в электронно-лучевых трубках, чем достигается необходимо высокий вакуум в них (следы воздуха реагируют с барием, образуя оксид и нитрид).

Соединения стронция. Соединения стронция малоядовиты, **нитрат стронция** $Sr(NO_3)_2$ и **хлорат стронция** $Sr(ClO_3)_2$ используются в пиротехнике (красная окраска!), **гидроксид стронция** $Sr(OH)_2$ и **карбонат стронция** $SrCO_3$ — для извлечения сахара из мелассы (кормовой патоки), **сульфид стронция** SrS — как люминофорный материал (голубовато-зеленое свечение), **сульфат стронция** $SrSO_4$ — в качестве саморегулирующихся электролитов хромирования.

Изотопы стронция. Радиоактивный изотоп ^{90}Sr (β-излучатель, период полураспада 28 ч) образуется только искусственно (ядерный реактор, ядерный взрыв). Он особенно

опасен, так как замещает в организме кальций, обладает свойством накапливаться в костях и других органах, откуда он попадает даже в молоко.

Соединения бария. Растворимые в воде соединения бария *очень сильные яды.* Признаки отравления: рвота, колики, спазмы; при дозах 500—800 мг наступает общий паралич и смерть.

Гидроксид бария (едкий барит) $Ba(OH)_2$ из водного раствора кристаллизуется в виде белого кристаллогидрата $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Хорошо растворим в воде, раствор (баритовая вода) имеет сильнощелочную реакцию. Используется как реагент на диоксид углерода (см. 14.3).

Пероксид бария BaO_2 — белый порошок. Очень мало растворим в воде. Образуется при умеренном нагревании (до 500 °С) оксида бария на воздухе и разлагается при более сильном прокаливании:

$$2BaO + O_2 \rightleftarrows 2BaO_2$$

При взаимодействии с серной кислотой дает пероксид водорода:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

Сульфат бария $BaSO_4$ — белый, практически не растворимый в воде порошок. В природе встречается в виде минерала барита (тяжелого шпата) — исходного вещества для образования других соединений бария. Например, с помощью прокаливания с углем получают **сульфид бария** BaS.

Искусственно осажденный $BaSO_4$ — бланфикс (*баритовые белила*) используют как малярную краску, однако чаще применяют литопон — смесь $BaSO_4$ и ZnS. Кроме того, сульфат бария используют как наполнитель в производстве бумаги и каучука, как основу для органических пигментов и в качестве рентгеноконтрастного материала в медицине (вследствие очень малой растворимости $BaSO_4$ даже в присутствии желудочного сока он не опасен при использовании в рентгеноскопии желудка).

Оксид бария BaO входит в состав катодов электронных приборов и используется в производстве ферритов.

Нитрат бария $Ba(NO_3)_2$ и **хлорат бария** $Ba(ClO_3)_2$ применяются в пиротехнике (зеленая окраска!).

Хромат бария $BaCrO_4$ служит как пигмент баритовый желтый.

12.9. РАДИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Радиоактивность. Радий Ra обнаружен в 1898 г. (М. и П. Кюри, Франция) в урановой смоляной руде. Радий образуется через многие промежуточные стадии при радиоактивном распаде изотопа уран-238 и поэтому в небольших количествах $(1 : [3 \cdot 10^{-7}])$ находится в рудах урана. Относится к радиоактивным элементам, при α-распаде превращается сначала в радон, а затем в изотоп свинца ^{206}Pb.

Соединения радия. По свойствам радий похож на барий (см. также табл. 24), сходными свойствами обладают и их соединения. Соединения радия постоянно светятся и саморазогреваются. Раньше радий и его соединения широко применяли в рентгенодиагностике; в настоящее время они заменены на более подходящие радионуклиды, радий используется только при проведении научно-исследовательских работ.

13. ЭЛЕМЕНТЫ IIIА ГРУППЫ

13.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы и их символы: бор B, алюминий Al, галлий Ga, индий In, таллий Tl.

Степень окисления. Для всех элементов IIIА группы в их соединениях характерна общая степень окисления (+III), для таллия более устойчива и распространена степень окисления (+I).

Свойства (табл. 25). Металлический характер элементов возрастает от B к Tl: бор — типичный неметалл, индий и таллий — металлы.

Гидроксиды элементов IIIА группы мало растворимы в воде. Гидроксид бора $B(OH)_3$ (ранее формулу записывали как H_3BO_3) обладает слабыми кислотными свойствами в водном растворе; гидроксиды алюминия, галлия и индия амфотерны в уменьшающейся степени, а гидроксид таллия(I) TlOH — сильное основание *. По сравнению с соответствующими соединениями элементов IIА группы основные свойства гидроксидов элементов IIIА группы выражены в меньшей степени.

Все бораты (производные бора), кроме боратов щелочных элементов, мало растворимы в воде. Из солей Al, Ga, In и Tl^{III} хорошо растворимы в воде хлориды, сульфаты и нитраты, мало растворимы — фториды и ортофосфаты. Карбонаты этих же элементов малоустойчивы и при комнатной температуре разлагаются на оксид соответствующего металла и диоксид углерода, а при попытке их получения по реакции обмена в водном растворе

Таблица 25. Свойства элементов IIIА группы

	Бор B	Алюминий Al	Галлий Ga	Индий In	Таллий Tl
Порядковый номер элемента	5	13	31	49	81
Относительная атомная масса	10,811	26,982	69,723	114,82	204,383
Содержание в земной коре, %	$1,6 \cdot 10^{-3}$	7,57	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Температура плавления, °C	≈ 2400	660	29,8	156	305
Плотность, г/см³	2,33	2,70	5,91	7,31	11,84
Степень окисления	+III	+III	(+I), +III	(+I), +III	+I, + III
Реакционная способность	Возрастание →				
Гидроксиды	$B(OH)_3$	$Al(OH)_3$	$Ga(OH)_3$	$In(OH)_3$	—
	Возрастание основности →				

* Гидроксид таллия(III) не получен; из водного раствора осаждается амфотерный гидратированный оксид $Tl_2O_3 \cdot nH_2O$, у которого преобладают основные свойства. — *Прим. ред.*

выпадает осадок соответствующего гидроксида и выделяется диоксид углерода. О растворимости соединений таллия(I) см. разд. 13.5.

Катионы M^{3+} ($M = Al - Tl$) и Tl^+ бесцветны в кристаллах и в водном растворе.

13.2. БОР

Открытие. Бор B впервые выделен в свободном виде в 1808 г. (Гей-Люссак и Тенар, Франция) путем восстановления оксида бора калием (продукт получился сильно загрязненным). Чистый кристаллический бор получен только в начале XX века.

Распространение в природе. Относительно редкий элемент. Находится только в химически связанном виде. Гидроксид бора содержится в воде некоторых минеральных вулканических источников.

Минералы:

борацит (стассфуртит) $Mg_3(B_7O_{13})Cl$	кернит $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$
тинкал (бура) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	сассолин $B(OH)_3$

Обнаружение. По зеленому окрашиванию пламени при горении алкилборатов (см. ниже).

Физиологическое действие. Бор — необходимый высшим растениям микроэлемент; недостаток бора вызывает сухое гниение многих корнеплодов.

Получение. 1. Восстановление B_2O_3 с помощью магния или алюминия. 2. Электролиз расплава смеси $K[BF_4] + B(OH)_3 + KCl$.

Свойства (см. также табл. 25). **Аморфный бор** — коричневый порошок, не имеющий запаха. Сгорает на воздухе при температуре выше 700 °C до B_2O_3. С водой не реагирует. Окисляется концентрированной азотной кислотой:

$$B + 3HNO_3 = B(OH)_3 + 3NO_2$$

Кристаллический бор образует очень твердые, серо-черные, блестящие кристаллы. Химически более инертен, чем аморфный бор.

Применение. В виде ферробора (железа с 10—20 % бора) используется для получения специальных сплавов и борирования поверхности стальных изделий с целью повышения их механической прочности и коррозионной стойкости.

13.3. СОЕДИНЕНИЯ БОРА

Гидроксид бора $B(OH)_3$

⟨**Формула и строение.** Формулу H_3BO_3 и соответственно название "борная кислота" применять не рекомендуется, поскольку все три атома водорода молекулы $B(OH)_3$ не являются кислотными, т. е. молекулы $B(OH)_3$ не подвергаются кислотной диссоциации по Аррениусу или кислотному протолизу по Бренстеду.⟩

Обнаружение. Переводят гидроксид бора (или любые бораты) по реакции с этанолом и серной кислотой в триэтилборат $B(OC_2H_5)_3$ (уравнение

реакции см. в 32.6), который при горении дает характерное пламя, окрашенное в зеленый цвет.

Физиологическое действие. Доза в 5 г $B(OH)_3$ может привести к смерти человека; очень малые дозы, периодически вводимые в организм, вызывают сильное исхудание.

Получение. Обработка серной кислотой тетрабората натрия:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O = 4B(OH)_3 + Na_2SO_4$$

Свойства. Белые, не имеющие запаха чешуйки. Очень мало растворим в холодной, лучше — в горячей воде. Водный раствор имеет слабокислую реакцию вследствие протекания обратимой реакции с образованием устойчивого комплекса — тетрагидроксоборат(III)-иона:

$$B(OH)_3 + H_2O \rightleftarrows [B(OH)_4]^- + H^+; \qquad H^+ + H_2O = H_3O^+$$

Применение. Наружное дезинфицирующее средство (борная вода, борная мазь). Используется для получения эмалей и устойчивых к перепаду температур сортов стекла, например йенского стекла, как буферная среда в никелевых электролитах, в качестве удобрения, поставляющего в почву бор.

Другие соединения бора

Тетраборат натрия (бура) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ — белый кристаллический порошок. Умеренно растворим в холодной, очень хорошо — в горячей воде. При нагревании буры образуется безводный тетраборат натрия (т. пл. 878 °С), в расплаве которого растворяются с химическим взаимодействием оксиды многих металлов.

Буру применяют как сырье для синтеза других соединений бора, при паянии и сваривании металлов, для получения глазурей, эмалей и специальных сортов стекла, в качестве микрокомпонента в удобрениях.

Получены также **ортобораты** M_3BO_3 и полимерные **метабораты** $(MBO_2)_n$.

Пероксоборат натрия $NaBO(O_2) \cdot 4H_2O$, или $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$; первая формула отражает, что соль является пероксосоединением, а вторая формула показывает существование пероксида водорода в растворе этой соли *. Используется в качестве моющего и отбеливающего средства, действие основано на разложении пероксида водорода в горячей воде с выделением атомного («активного») кислорода.

---

* Установлено, что анион этой соли имеет строение

$$\left[\begin{array}{c} HO \diagdown \diagup O{-}O \diagdown \diagup OH \\ B \qquad\qquad B \\ HO \diagup \diagdown O{-}O \diagup \diagdown OH \end{array}\right]^{2-}$$

ди(μ-пероксо)бис{дигидроксоборат(III)}-ион

и в водном растворе частично распадается с образованием пероксида водорода:

$$[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-} + 4H_2O \rightleftarrows 2[B(OH)_4]^- + 2H_2O_2$$

— *Прим. ред.*

Тетрафтороборат(III) водорода $H[BF_4]$ — сильная кислота в водном растворе (тетрафтороборная кислота). Получают по реакции гидроксида бора с концентрированной фтороводородной (плавиковой) кислотой:

$$B(OH)_3 + 4HF = H[BF_4] + 3H_2O$$

Соли этой комплексной кислоты — тетрафторобораты(III) металлов обычно хорошо растворимы в воде, применяются в гальванотехнике для приготовления электролитов.

Бораны — бороводороды B_nH_{n+4} и B_nH_{n+6} ($n = 2 — 20$), например B_2H_6 — диборан(6), B_5H_9 — пентаборан(9), B_6H_{10} — гексаборан(10), $B_{10}H_{14}$ — декаборан(14), B_4H_{10} — тетраборан(10), B_5H_{11} — пентаборан(11). Газообразные, жидкие и твердые вещества, имеющие очень неприятный запах. Быстро разлагаются на воздухе часто с воспламенением и реагируют с водой, выделяя водород, например:

$$B_2H_6 + 6H_2O = 2B(OH)_3 + 6H_2$$

Трифторид бора BF_3 — бесцветный газ со стойким запахом, т. кип. —101 °C. **Трихлорид бора** BCl_3 — бесцветные жидкость или газ, т. кип. +12 °C. Сильно дымит во влажном воздухе вследствие протекания гидролиза:

$$BCl_3 + 3H_2O = B(OH)_{3\,(т)} + 3HCl_{(г)}$$

Оксид бора B_2O_3 — белый гигроскопичный порошок или хрупкая стекловидная масса, т. пл. 577 °C. Получается при сжигании бора на воздухе или при термическом обезвоживании гидроксида бора.

Боразин $B_3H_6N_3$, тривиальные названия боразол, неорганический бензол; изоэлектронен бензолу и имеет одинаковое с ним строение (подробнее см. 38.1):

```
      CH                 BH
  HC⸗   ⟍CH          HN⸗   ⟍NH
  |       ‖          |       ‖
  HC⟍   ⸝CH          HB⟍   ⸝BH
      CH                 NH
    бензол             боразин
```

Карбид бора (карбид тетрабора) B_4C — черные кристаллы с глянцевым блеском, по твердости приближается к алмазу, т. пл. 2350 °C.

Нитрид бора BN существует в двух аллотропных формах: белый графит — мягкое как графит вещество и боразон, уступающий по твердости только алмазу, окрашенный в цвета от желтого до черного. Обе формы нитрида бора термически устойчивы, т. пл. ≈ 3000 °C. Нитрид бора химически инертен. Образуется при взаимодействии в условиях высокой температуры бора с азотом или бора с аммиаком.

Белый графит используется как высокоогнеупорный конструкционный материал в ракетостроении, а боразон — как абразив со сверхвысокой твердостью.

13.4. АЛЮМИНИЙ

Открытие. Алюминий Al в виде соединений (квасцов) известен с глубокой древности. В свободном виде впервые получен в 1825 г. (Эрстед, Дания) восстановлением хлорида алюминия калием, взятым в виде амальгамы (однако получение алюминия было доказано неточно); в 1827 г. для этой реакции был применен чистый калий и выделен чистый алюминий (Вёлер, Германия).

Распространение в природе. Алюминий — третий элемент по распространенности в литосфере Земли (считают, что содержание алюминия велико и на больших глубинах). Находится всегда в связанном состоянии, в основном в форме различных алюмосиликатов.

Минералы:

силикаты

полевые шпаты (в гранитах, порфирах, базальтах, гнейсах, сланцах)

слюды

глины — продукты выветривания силикатных пород и минералов

каолин — чистая глина

мергель и суглинки (см. 14.6) — загрязненные глины

гидроксиды

бокситы различного состава, в частности $Al_2O_3 \cdot H_2O$, $Al(OH)_3$, $AlO(OH)$, $Al_2O(OH)_4$

оксиды

корунд (глинозем) Al_2O_3, наждак — загрязненный корунд, окрашенный примесями корунд (драгоценные камни) — красный рубин (0,3 % Cr_2O_3), синий сапфир (0,2 % Ti_2O_3 и следы Fe_2O_3)

фторид

криолит $Na_3[AlF_6]$

Обнаружение. 1. Перевод соли алюминия в осадок $Al(OH)_3$, который в присутствии ализарина дает красное окрашивание. 2. Перевод соли алюминия в гидроксид алюминия и прокаливание осадка $Al(OH)_3$, смоченного разбавленным раствором нитрата кобальта(II) до появления красивой синей окраски (*тенарова синь*) в результате образования двойного оксида $(CoAl_2)O_4$.

Получение. Промышленный способ (с 1886 г.) — электролиз расплава смеси глинозема с криолитом. Приблизительно 10 %-ный раствор-расплав Al_2O_3 в криолите $Na_3[AlF_6]$ подвергают электролизу при 950 °С, напряжении 6—7 В и силе тока 15—30 кА.

Протекаемые процессы:

диссоциация на ионы $Al_2O_3 \rightleftarrows 2Al^{3+} + 3O^{2-}$

на катоде $Al^{3+} + 3e^- = Al$

на аноде $2O^{2-} - 4e^- = O_2$

Катодом служит графитовая футеровка электролизера. Аноды также угольные, что приводит к побочной реакции с кислородом, и в выделяющемся газе, кроме O_2, присутствуют CO и CO_2. Расплавленный алюминий собирается на дне аппарата и извлекается порциями по 1 т каждые 2 дня; получают алюминий чистотой 99,75 %, который при необходимости можно рафинировать. Процесс рафинирования проводят в трехслойном электролизере — специальном

аппарате для электролиза расплава. Очищенный металл содержит 99,99 % Al.

Используемый для получения алюминия криолит (который формально в процессе не расходуется) ранее добывали из природных месторождений, теперь в большинстве стран получают искусственно по реакции между тетрагидроксоалюминатом(III) натрия и концентрированной фтороводородной (плавиковой) кислотой.

Физические свойства (см. также табл. 25). Серебристо-белый, блестящий, легкий металл. Глянец на его поверхности исчезает под действием воздуха, так как образуется матовая оксидная пленка; у оксидированного алюминия блеск его поверхности сохраняется. Алюминий — мягкий и ковкий, его можно прокатывать в тончайшую пленку (алюминиевая фольга). Очень хорошо проводит электрический ток (его электропроводность составляет ≈ 62 % от электрической проводимости меди). При красном калении плавится.

Химические свойства. Очень неблагородный металл, который не удается получить в свободном виде при электролизе водного раствора солей или при восстановлении оксида алюминия углем (поэтому его получают только электролизом расплава). Алюминий активно реагирует с хлороводородной кислотой и гидроксидом натрия, переходя в водный раствор (проявление амфотерности):

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2$$

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$$

тетрагидро-
ксоалюми-
нат(III)
натрия

Менее активно реагирует с серной кислотой, а концентрированная азотная кислота вообще пассивирует алюминий, так как на его поверхности образуется оксидная пленка, препятствующая дальнейшему взаимодействию.

Сплавы. При введении добавок твердость алюминия повышается, но коррозионная стойкость понижается. Обычно алюминиевые сплавы содержат более 90 % основного металла. Важнейшие легирующие добавки: Cu, Mg, Si, Mn, а также Ni и Zn. Различают деформируемые и литейные сплавы, последние содержат до 10 % Si.

Алюминиево-магниевые сплавы (до 5 % Mg) стойки к коррозии в морской воде.

Сплавы алюминия, содержащие медь и в небольших количествах магний и другие добавки, — прочные и очень твердые. К ним относится известный сплав *дуралюмин* (дюраль или дюралюминий, до 5 % Cu и до 2 % Mg). Получают путем нагрева, закалки и выдерживания в течение многих дней (термического упрочнения).

Алюминиевые бронзы — сплавы на основе Cu с 5—10 % Al — окрашены в желтый цвет, стойкие к коррозии в морской воде. Используются как конструкционные материалы для чеканки мелкой разменной монеты и в виде порошка в качестве пигмента красок (иногда под алюминиевой бронзой понимают порошкообразный чистый алюминий, который также применяют как пигмент красок, дающий серебряноподобный цвет).

Применение. В виде сплавов — конструкционный материал, особенно широко используемый в судо- и самолетостроении. Особо чистый алюминий — проводник в электротехнике. Чистый алюминий применяется для изготовления деталей различных аппаратов и бытовой посуды, в виде гранул — для термитной сварки и для алюминотермического получения ценных металлов, в синтезе алюминийорганических катализаторов, в производстве полимеров (например, полиэтилена низкого давления), в виде порошка — для получения пенобетона (пена образуется в результате выделения H_2 из щелочной бетонной массы), в пиротехнике и как серебряноподобный пигмент для красок.

Алюминий широко применяется в металлургии для получения многих металлов методом **алюминотермии,** или **алюмотермии.** Метод основан на том, что гранулированный алюминий восстанавливает при воспламенении оксиды многих металлов, например:

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$$
$$3V_2O_5 + 10Al = 6V + 5Al_2O_3$$

При этом образуется очень чистый, свободный от углерода металл (Fe, Cr, Ni, Co, V, Ti, Mn и др.). Реакция сильно экзотермическая, получаемый металл плавится и собирается на дне тигельного реактора.

Смесь порошкообразных алюминия и оксидов железа Fe_2O_3 или Fe_3O_4 используется для термитной сварки (эта смесь известна под названием т е р м и т). При поджигании смеси образуется жидкое железо, которое обеспечивает сварку металлов.

Анодирование алюминия — электролитическое нанесение оксидной пленки на алюминий. Метод используется для повышения твердости, коррозионной стойкости и износоустойчивости алюминия. При анодировании изделие из алюминия служит анодом, электролиз проводят в 25 %-ом растворе серной кислоты или 5 %-ом растворе щавелевой кислоты при температуре 25 °C и электрическом напряжении 13 В. При этом существующая уже на алюминии природная оксидная пленка утолщается от 0,2 до 20 мкм. *Блестящее анодирование* достигается предварительной электролитической полировкой изделия (изделие служит анодом, электролит — смесь 75 %-ого раствора ортофосфорной кислоты с триоксидом хрома).

Оксидный слой можно окрашивать; золотистые тона получаются при обработке триоксалатоферратом(III) аммония, другие тона обеспечиваются использованием органических протравных красителей.

13.5. СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

Оксид алюминия Al_2O_3

Тривиальные названия: глинозем (мелкокристаллический), корунд (крупнокристаллический).

Получение. Переработка бокситов — руды, содержащей Al_2O_3 (технология выделения алюминия из глины, содержащей очень много различных примесей, отсутствует). Вскрытие бокситной руды проводят двумя способами: мокрым и сухим.

1. *Мокрый способ* (*способ Бауэра*) — нагревание руды в автоклаве с 40 %-ным раствором гидроксида натрия (условия процесса: 0,5 МПа ($\approx$ 5 атм), 160 °C, 6—8 ч). Продукт — щелочной раствор, содержащий $Na[Al(OH)_4]$; красный шлам — нерастворимые примеси, главным образом

$FeO(OH)$, а также TiO_2 (который выделяют как ценный побочный продукт, он используется для очистки городского горючего газа от серы).

Из щелочного раствора $Na[Al(OH)_4]$ выделяют аморфный осадок $Al(OH)_3$ введением при перемешивании затравки кристаллического гидроксида алюминия (минерал гиббсит, или гидраргиллит). Маточный раствор после отделения примесей V_2O_5, Ga_2O_3 и концентрирования возвращают на стадию вскрытия боксита.

Конечный продукт Al_2O_3 получают прокаливанием $Al(OH)_3$ во вращающихся трубчатых печах при 1300 °C.

2. *Сухой способ* (для силикатосодержащих бокситов) — прокаливание руды со смесью Na_2CO_3 и $CaCO_3$ во вращающихся печах. Алюминий переводят в раствор в виде тетрагидроксоалюминат(III)-ионов $[Al(OH)_4]^-$, которые разлагают, пропуская через раствор диоксид углерода:

$$[Al(OH)_4]^- + CO_2 = Al(OH)_3 + HCO_3^-$$

Из полученного гидроксида алюминия прокаливанием выделяют Al_2O_3.

Свойства. Белый порошок или очень твердые белые кристаллы; т. пл. 2055 °C. После прокаливания не реагирует ни с кислотами, ни с основаниями.

Применение. Основная область применения — производство алюминия. Используется также как полировальный порошок для металлов, катализатор и носитель катализаторов, адсорбент в хроматографическом анализе, абразивный материал (так называемый электрокорунд).

Синтетические монокристаллы оксида алюминия — чистейший Al_2O_3 — используются в качестве опоры осей в часах, для изготовления лазеров. Некоторые из них, окрашенные примесями других оксидов металлов, применяются в ювелирном деле как синтетические драгоценные камни (синтетические рубины, сапфиры и др.). Монокристаллы Al_2O_3 получают плавлением глинозема в водородно-кислородном пламени; расплав стекает по шамотному стержню, на конце которого он кристаллизуется.

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$

Получение и свойства. Осаждается из растворов солей алюминия при добавлении гидрата аммиака:

$$AlCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O) = Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

или гидроксида натрия, взятого в недостатке:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4$$

При добавлении избытка NaOH амфотерный гидроксид алюминия снова переходит в раствор (в виде аниона):

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$$

тетрагидро-
ксоалюми-
нат(III)
натрия

При осторожном подкислении полученного раствора снова выпадает осадок гидроксида, который исчезает при введении избытка кислоты (алюминий

переходит в гидратированный катион $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. В этом проявляется амфотерность гидроксида алюминия:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \underset{\text{кислота}}{\overset{\text{основание}}{\rightleftharpoons}} Al(OH)_3 \underset{\text{кислота}}{\overset{\text{основание}}{\rightleftharpoons}} [Al(OH)_4]^-$$

Применение. Промежуточный продукт при получении алюминия, при синтезе органических лаковых красок (содержащих органические красители и пигменты), в медицине как средство против повышенной кислотности желудочного сока.

Другие соединения алюминия

Сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ — белые кристаллы. Хорошо растворим в воде, водный раствор имеет (из-за гидролиза по катиону) кислую реакцию. Применяется как коагулирующее средство при очистке воды, причем одновременно устраняется временная жесткость воды:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 = 3CaSO_4 + 2Al(OH)_3 + 6CO_2$$

Используется также в процессе проклейки бумаги, например, канифольным мылом — натриевой солью абиетиновой кислоты $Na(C_{19}H_{29}COO)$, в крашении и других производствах.

Сульфат алюминия-калия $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, тривиальное название алюмокалиевые квасцы (часто просто квасцы) — белая, легко кристаллизующаяся двойная соль. Применение такое же, как и сульфата алюминия (о других квасцах см. 16.6).

Ацетат алюминия $Al(CH_3COO)_3$ — водный раствор этой соли (с примесями продуктов гидролиза) имеет традиционное название уксуснокислый глинозем. Применяется для огнезащитной и водонепроницаемой пропитки тканей.

Хлорид алюминия $AlCl_3$ — белое кристаллическое вещество, сильно раздражающее кожу. Сублимируется при 183 °C. «Дымит» во влажном воздухе вследствие гидролиза. Из воды кристаллизуется гексагидрат $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Используется как катализатор, например, в синтезах Фриделя — Крафтса (см. 38.2), в реакциях дегидрирования и конденсации, в качестве переносчика галогена в органической химии.

Аланаты — групповое название гидридокомплексов алюминия. К ним относится, например, аланат лития $Li[AlH_4]$, широко использующийся в органической химии как мягкий восстановитель.

Триэтилалюминий $Al(C_2H_5)_3$ — жидкость, т. кип. 194 °C. Самовоспламеняется на воздухе. Получают из алюминия, водорода и этилена. Реагирует со взрывом с водой:

$$Al(C_2H_5)_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3C_2H_6$$

Используется в виде комплексов с соединениями *d*-элементов, например с хлоридом титана(IV) $TiCl_4$, в качестве катализаторов Циглера при получении полиэтилена низкого давления.

Силикаты алюминия см. 14.6.

13.6. ГАЛЛИЙ, ИНДИЙ, ТАЛЛИЙ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Галлий

Галлий Ga (см. также табл. 25) был предсказан Д. И. Менделеевым в 1870 г., открыт в 1875 г. (Лекок де Буабодран, Франция) спектроскопически в цинковой обманке — минерале сфалерите ZnS (куб.). Очень редкий элемент, по стоимости дороже золота. Получают в качестве побочного продукта в производстве алюминия из бокситов; из цинковых промышленных концентратов и летучей части золы в процессе газификации углей; при электролизе щелочного раствора, полученного выщелачиванием медистых сланцев (выделяется на ртутном катоде).

Галлий — блестящий серебристо-белый металл. Имеет низкую температуру плавления (30 °С, т. е. плавится при нагревании в руке) и высокую температуру кипения (2403 °С), поэтому может использоваться как термометрическая жидкость в широком температурном интервале.

Применяют как примесь для легирования полупроводников. Галлий-алюминиевые сплавы, содержащие немного алюминия, представляют собой жидкости и реагируют с водой так же агрессивно, как натрий.

Арсенид галлия GaAs — важнейший представитель полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$ (соединений элементов IIIA и VA групп). Атомы Ga и As в сумме имеют столько же валентных электронов ($3e^- + 5e^- = 8e^-$), что и два атома элемента IVA группы — германия ($4e^- + 4e^- = 8e^-$); кристаллические решетки GaAs и Ge совпадают, а следовательно, должна быть одинакова их электрическая проводимость.

Другие соединения $A^{III}B^{V}$ — это **антимониды алюминия, галлия и индия** AlSb, GaSb и InSb, **монофосфиды галлия и индия** GaP и InP. Их получают сплавлением стехиометрических количеств особо чистых простых веществ, дополнительной глубокой очисткой методом зонной плавки и целенаправленным легированием добавками магния, теллура и т. п.

Индий

Индий In (см. также табл. 25) открыт в 1863 г. (Райх и Рихтер, Германия) по синей (окрашенной как индиго) линии спектра в цинковой обманке (сфалерите) ZnS (куб.). Очень редкий элемент. Получают попутно из руд цинка и свинца.

Индий — блестящий серебристо-белый металл, очень мягкий (режется ножом). Имеет низкую температуру плавления. Применяют в качестве примеси для легирования полупроводников и для получения соединений $A^{III}B^{V}$ с полупроводниковыми свойствами (см. выше, арсенид галлия). Гальванические покрытия свинца индием из расплава используются при изготовлении подшипников скольжения и авиационных моторах.

Таллий

Таллий Tl (см. также табл. 25) открыт в 1861 г. (Крукс, Англия) по светло-зеленой линии в спектре. Содержится в шламах свинцовых камер сернокис-

лотных заводов. Получается как побочный продукт из пирита и медистых сланцев.

Таллий — блестящий мягкий тяжелый металл с окраской, как у свинца. В отличие от галлия и индия таллий на воздухе быстро тускнеет в результате образования оксидной пленки. Хорошо реагирует с серной и азотной кислотами. В технике почти не применяется.

Соединения таллия *очень ядовиты*! Соединения таллия(I) устойчивее соединений таллия(III); соединения таллия(I) сходны по свойствам с соединениями щелочных элементов, серебра и свинца. **Оксид таллия(I)** Tl_2O — черное вещество, реагирующее с водой с образованием бесцветного раствора щелочи — **гидроксида таллия(I)** TlOH, который в твердом состоянии имеет желтую окраску. **Карбонат таллия(I)** Tl_2CO_3 хорошо растворим в воде; раствор Tl_2CO_3 вследствие гидролиза сильнощелочной. **Галогениды таллия(I)** различаются по растворимости в воде; TlF хорошо растворим, а TlCl, TlBr и TlI — малорастворимы. Таллий и его соединения обнаруживают по зеленому окрашиванию пламени горелки.

14. ЭЛЕМЕНТЫ IVA ГРУППЫ

14.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы и их символы: углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn, свинец Pb.

Степень окисления. Для элементов IVA группы характерны степени окисления (+II) и (+IV), реже реализуется степень окисления (—IV). Устойчивость состояния окисления (+IV) понижается с ростом порядкового номера элемента (от C к Pb), для свинца более устойчива степень окисления (+II).

Свойства (табл. 26). Металлический характер простых веществ увеличивается от углерода к свинцу. По физическим свойствам простые вещества углерода — алмаз и графит — неметаллы (у графита обнаруживаются некоторые признаки металлов); кремний и германий проявляют промежуточные свойства, являясь полупроводниками; олово и свинец — типичные металлы. По химическим свойствам C и Si — неметаллы; в ряду Ge, Si, Pb увеличивается химическая активность их как металлов, причем у Ge преобладают еще неметаллические свойства, а у Pb — металлические.

Гидроксиды углерода и кремния в степени окисления (+IV) отвечают кислотам, а гидроксиды германия (+IV), олова (+IV) и свинца (+IV) — амфотерные соединения, кислотные свойства которых выражены сильнее, чем у гидроксидов соответствующих элементов IIIA группы. Гидроксиды элементов в степени окисления(II) известны только для германия, олова и свинца; они более основны, чем гидроксиды соответствующих элементов в степени окисления (+IV), но в целом все же амфотерны.

Устойчивость водородных соединений элементов IVA группы понижается от углерода к свинцу. Поскольку атомы углерода могут практически неограниченно соединяться друг с другом в цепи и циклы, может быть получено также практически неограниченное число углеводородов. Для атомов кремния соединение в цепи и циклы выражено уже достаточно слабо, а для атомов германия, олова, и свинца это явление совсем не характерно.

Таблица 26. Свойства элементов IVA группы

	Углерод C	Кремний Si	Германий Ge	Олово Sn	Свинец Pb
Порядковый номер элемента	6	14	32	50	82
Относительная атомная масса	12,011	28,086	72,61(2)	118,711	207,2 (1)
Содержание в земной коре, %	$8{,}7 \cdot 10^{-2}$	25,8	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
Температура плавления, °C	3850	1423	959	232	327
Плотность, г/см³	3,51 (алмаз) 2,22 (графит)	2,33	5,35	7,28	11,34
Степень окисления	+IV, +II, —IV	+IV, (+II), (—IV)	+IV, (+II)	+IV, +II	+IV, +II
Гидроксиды элементов (IV)	H_2CO_3 кислота средней силы	H_4SiO_4 $SiO_2 \cdot nH_2O$ очень слабые кислоты	$GeO_2 \cdot nH_2O$ амфотерные с преобладанием кислотных свойств	$SnO_2 \cdot nH_2O$	$PbO_2 \cdot nH_2O$
Гидроксиды элементов (II)	—	—	$Ge(OH)_2$ амфотерные с преобладанием основных свойств	$Sn(OH)_2$	$Pb(OH)_2$
Название аниона	Карбонат	Силикат	Германат	Станнат	Плюмбат

14.2. УГЛЕРОД

Открытие. Углерод С известен с древнейших времен; признан химическим элементом в 1775 г. (Лавуазье, Франция).

Распространение в природе. Углерод — основная составная часть всех организмов; тринадцатый элемент по распространенности на Земле (в литосфере, атмосфере и гидросфере). Встречается как в свободном виде (алмаз, графит), так и в связанном состоянии (диоксид углерода, карбонаты, уголь, нефть, природный газ, сланцевое масло, битумы). Масса углерода, содержащегося в атмосфере в виде CO_2, составляет $\approx 6{,}0 \cdot 10^{11}$ т, что примерно только в два раза больше, чем масса углерода в живой материи.

Минералы:

магнезит $MgCO_3$
кальцит (известковый шпат, известняк, мел, мрамор) $CaCO_3$
доломит $CaMg(CO_3)_2$
стронцианит $SrCO_3$
витерит $BaCO_3$
родохрозит (марганцевый шпат, малиновый шпат) $MnCO_3$
сидерит (железный шпат) $FeCO_3$
малахит $Cu_2CO_3(OH)_2$
смитсонит (цинковый шпат) $ZnCO_3$
церуссит (белая свинцовая руда) $PbCO_3$

Многообразие углеродсодержащих соединений. В противоположность атомам других элементов, атомы углерода в практически неограниченном числе могут соединяться в цепи и циклы. Поэтому известно огромное число углеродсодержащих соединений (около пяти миллионов), в то время как число соединений, не содержащих углерода, относительно невелико (≈300 000). В настоящее время ежегодно синтезируют около 250 000 новых соединений углерода. Большинство соединений углерода относятся к органическим веществам. К неорганическим соединениям углерода относят простейшие из них: оксиды, сульфиды, угольную кислоту, карбонаты, карбиды, цианиды и некоторые др.

Аллотропные модификации. В свободном состоянии углерод находится в виде двух модификаций — алмаза и графита. Ранее называли аморфным углеродом получаемые в особых условиях сажу, ретортный графит, активный уголь и другие мелкокристаллические разновидности графита, которые по реакционной способности и некоторым другим свойствам сильно отличаются от крупнокристаллического графита.

Свойства (см. также табл. 26). Все разновидности углерода не имеют вкуса и запаха. Химически растворяются в расплавленных металлах.

При обычных температурах химически инертны. Углерод при избытке кислорода сгорает до диоксида углерода CO_2 (полное сгорание), а при недостатке кислорода — до монооксида углерода CO (неполное сгорание). Угольная пыль в воздухе может оказаться взрывчатой. При повышенных температурах углерод реагирует с различными металлами и неметаллами. Оксиды многих металлов при взаимодействии с углеродом восстанавливаются до металлов. Некоторые свойства алмаза и графита представлены в табл. 27.

Алмаз — благородный камень, имеет наибольшую твердость среди всех природных веществ, шлифуется только собственным порошком. В чистом состоянии представляет собой прозрачные бесцветные или белые кристаллы с сильным преломляющим эффектом. После обработки (огранка, шлифовка) получают бриллианты, массу которых выражают в каратах (1 карат = 200 мг). Менее чистые алмазы обычно окрашенные и мутные, например серо-голубой и черный карбонадо.

Таблица 27. Свойства алмаза и графита

	Алмаз	Графит
Окраска	Белая	Серо-черная
Твердость	Наивысшая (из всех материалов)	Очень малая
Кристаллическая решетка	Кубическая	Гексагональная
Плотность, г/см³	3,51	2,22
Электрическая проводимость	Отсутствует (изолятор)	Высокая (проводник)
Поведение при нагревании	При 1500 °С переходит в графит	Сублимирует выше 3800 °С

Месторождения алмазов встречаются в Южной и Экваториальной Африке, Сибири, Бразилии, Индии. Разработано искусственное получение алмазов (1955 г.) из графита при температуре 2000 °С и давлении 5300 МПа (53 000 атм); обычно образуются мелкие кристаллы массой в несколько каратов. Применяют для изготовления режущих инструментов (сверл и др.), предназначенных, в частности, для резки стекла, при волочении проволоки, как опора для подшипников и других движущихся частей в точных измерительных инструментах.

Графит состоит из углеродных слоев, связанных друг с другом, но достаточно подвижных (слоистая решетка), поэтому графит достаточно мягок, легко расщепляется на слои и пачкает почти любую поверхность. Может быть искусственно получен из угля. Применяют для изготовления стержней для карандашей, электродов, плавильных тиглей (материал — прессованная смесь графита с глиной), в качестве пигмента, как добавку в антикоррозионные краски; служит замедлителем в ядерных реакторах.

Сажа — очень мелкий графитовый кристаллический порошок. Образуется при неполном сгорании соединений углерода; в технике ее получают из ацетилена или из нафталина. Применяют в качестве наполнителя для резин (повышает устойчивость автопокрышек к абразивному износу; сажа составляет приблизительно одну треть массы автомобильной покрышки); как компонент сухих гальванических элементов, печатных красок, крема для обуви, туши и др.

Активный уголь получают из органических материалов (древесины, кости, сахара, крови, ореховой скорлупы) путем пропитывания раствором хлорида цинка(II) или карбоната калия и последующего нагревания при недостатке воздуха. Содержит огромное количество пор и поэтому обладает очень большой поверхностью (1 г угля имеет поверхность 800 м²), вследствие чего обладает очень высокой способностью адсорбировать многие газы и растворенные вещества. Применяют для очистки, разделения и извлечения различных веществ, например для извлечения бензола из светильного газа, ксилола из отходов текстильных печатных паст, дисульфида углерода из отходов производства вискозного волокна, растворителей из отходов лакокрасочной промышленности, для обесцвечивания паточного сиропа, для очистки этанола от

сивушных масел, как наполнитель в противогазах, сорбирующее средство в медицине.

Об антраците, каменном и буром угле, коксе см. разд. 31.

14.3. СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА

Монооксид углерода CO

Строение. В рамках метода валентных связей молекула CO имеет строение

$$:C:::O: \quad \text{или} \quad :C{\equiv}O:$$

Можно считать, что третья связь образована по донорно-акцепторному механизму (кислород — донор электронной пары, углерод — акцептор).

Физиологическое действие. Очень ядовит, смертельная доза CO в воздухе составляет 0,2 %. С гемоглобином крови CO связывается прочнее, чем кислород, тем самым блокирует перенос кислорода в организме. Признаки отравления малыми дозами: кровь необычно яркой окраски, сильная головная боль, иногда потеря сознания.

Получение. 1. Сжигание углерода в свободном виде или соединений углерода (кокс, уголь, бензин) при температурах выше 1000 °C и при недостатке кислорода:

$$2C + O_2 = 2CO$$

Вследствие протекания этой реакции выхлопные газы автомобильных двигателей обязательно содержат CO; также содержат CO отходящие газы печей при плохой тяге и табачный дым (до 4 %).

2. Восстановление диоксида углерода при помощи раскаленного кокса, например, в доменных печах (равновесие Будуара):

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$$

3. Восстановление водяного пара раскаленным коксом или другими носителями углерода (продукты перегонки нефти, природный газ и др., см. также 15.3):

$$C + H_2O = CO + H_2$$

4. Действие концентрированной серной кислоты на муравьиную кислоту (лабораторный способ):

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + H_2O$$

Свойства. Бесцветный газ без запаха. По плотности тяжелее воздуха. Сжижается только при очень низких температурах, т. кип. —192 °C. На воздухе сгорает (синеватое пламя). Очень мало растворим в воде. Поглощается активным углем, а также твердым фильтрующим слоем, содержащим I_2O_5.

Химически инертен, однако при участии катализаторов реагирует с кислородом с образованием углеводородов (синтез Фишера — Тропша) или спиртов (синтез метанола). С переходными металлами оксид углерода образует очень летучие, ядовитые и горючие карбонилы, например $[Ni(CO)_4]$, $[Co_2(CO)_9]$, $[Fe(CO)_5]$.

Технические газы, содержащие CO. *Воздушный газ* (*генераторный газ*) — смесь $CO + 2N_2$. Образуется по экзотермической реакции при газификации угля или кокса с использованием воздуха в специальных генераторах:

$$2C + \underbrace{O_2 + 4N_2}_{\text{воздух}} = 2CO + 4N_2$$

Применяют в качестве горючего газа и в синтезе аммиака.

Водяной газ — смесь $CO + H_2$ (см. 10.2).

Смешанный газ — это CO, H_2 и N_2. Получают при газификации порошкообразного угля смесью водяного пара и воздуха, обогащенного кислородом; аналогичный по составу газ образуется также при риформинге газообразных углеводородов и газификации жидких углеводородов под давлением (см. 15.3). Применяют при синтезе аммиака.

Коксовый газ и *бытовой газ* — смесь H_2, CH_4, CO и др. Получают при коксовании угля; при газификации бурого угля (под давлением 2,2 МПа или ≈ 22 атм) с помощью водяного пара и кислорода образуется сходный, но более бедный метаном сжатый газ. Применяют в качестве горючего газа.

Другие газы — газ полукоксования бурого угля, колошниковый (доменный) газ.

Диоксид углерода CO_2

Тривиальное название: углекислый газ.

Распространение в природе. В воздухе содержится 0,03 % (об.). Входит в состав технических горючих газов, вулканических газов, природных (минеральных) вод. Атмосфера Венеры на ≈ 95 % состоит из CO_2.

Физиологическое действие. Диоксид углерода ассимилируется в процессе фотосинтеза зелеными растениями с помощью имеющегося в них хлорофилла при поглощении солнечной энергии. При этом в растениях образуются органические вещества (в первую очередь — глюкоза), а кислород освобождается и выделяется в атмосферу. Поглощенная энергия при диссимиляции в организмах животных и растений снова высвобождается, этим замыкается элементарный цикл развития живого организма. Диссимиляция органических веществ в организмах — это процесс их окисления с помощью усвоенного при дыхании кислорода в присутствии ферментов с образованием диоксида углерода и воды:

$$6CO_2 + 6H_2O \underset{\text{диссимиляция}}{\overset{\text{ассимиляция}}{\rightleftarrows}} \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + 6O_2$$

Из всей падающей на Землю солнечной энергии $\approx 0{,}12$ % фотохимически усваивается растениями. Зеленые листья площадью 1 м² за время освещения Солнцем в течение 1 ч производят из CO_2 1 г виноградного сахара.

Известно, что люди выдыхают воздушную смесь, содержащую 4 % CO_2. Чистый CO_2 действует удушающе; при содержании в воздухе 15 % CO_2 возникает головокружение, а иногда возможна потеря сознания.

Получение. 1. Полное сгорание кокса:

$$C + O_2 = CO_2$$

Для очистки CO_2 от примесей газ пропускают через раствор K_2CO_3 на холоду, CO_2 поглощается и в результате в растворе образуется $KHCO_3$. Примеси проходят через раствор, а CO_2 выделяют из раствора кипячением (термическое разложение гидрокарбоната).

2. Обжиг известняка и других карбонатов (см. ниже):

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

3. Обработка карбонатов (например, мрамора) сильной кислотой:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

4. Спиртовое брожение:

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{этанол}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2$$

Диоксид углерода выделяется как побочный продукт.

Физические свойства. Бесцветный газ со слабым кислым вкусом и запахом, в 1,5 раза тяжелее воздуха. Его можно «переливать» из сосуда в сосуд; обычно собирается на дне подвалов, колодцев и пещер. CO_2 — негорючий газ (гасит пламя). Достаточно хорошо растворим в холодной воде, особенно под давлением.

При 20 °С под давлением 5 МПа ($\approx$ 50 атм) диоксид углерода сжижается.

Жидкий CO_2 хранят в стальных баллонах. При отборе из баллона газообразного CO_2 часть жидкости испаряется и давление в системе поддерживается постоянным до тех пор, пока в баллоне не израсходуется вся жидкость. Поэтому остаток CO_2 в баллоне нельзя определить по манометру (расход CO_2 находят по изменению массы баллона). При вытекании жидкого CO_2 из баллона (в наклонном состоянии) происходит мгновенное испарение газа при быстром охлаждении и часть жидкости замерзает, образуя снегообразную массу. Спрессованный твердый CO_2 (*сухой лед*) используется для временного поддержания охлажденного состояния продуктов; сухой лед не плавится, а сублимирует при —78 °С. Смесь сухого льда с ацетоном используется в лаборатории как охлаждающая смесь до температуры —90 °С.

Химические свойства. Диоксид углерода с водой образует угольную кислоту (см. ниже); с основными гидроксидами — карбонаты и гидрокарбонаты (на этом основано затвердевание известкового строительного раствора). Восстанавливается магнием до углерода:

$$CO_2 + 2Mg = C + 2MgO$$

Обнаружение. По помутнению водного раствора гидроксида бария (или кальция) при контакте с CO_2:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O$$

Газ пропускают через баритовую (или известковую) воду или над каплей этой воды, помещенной на часовое стекло.

Применение. Диоксид углерода используется для промышленного синтеза карбамида, салициловой кислоты и других химических продуктов; в огнетушителях; как инертная среда для хранения легковоспламеняющихся жидкостей, для сварки в атмосфере этого газа, для отверждения содержащей воду формовочной земли, для приготовления газированных напитков, как охлаждающий агент (сухой лед и его смеси).

Угольная кислота H_3CO_3 и ее соли

Угольная кислота в чистом виде не получена, хотя молекулы состава H_2CO_3 существуют в газовой форме и в водном растворе. В водном растворе имеет место равновесие:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + CO_3^{2-}$$

Этим объясняются кислотные свойства H_2CO_3. При комнатной температуре равновесие сильно смещено в направлении образования CO_2 и H_2O, и в связанном состоянии оказывается только 1 % молекул CO_2 и H_2O, причем большая часть продукта имеет полигидратный состав $CO_2 \cdot nH_2O$, а не H_2CO_3. Полигидрат обладает очень слабыми кислотными свойствами, а H_2CO_3 — кислота средней силы, но так как содержание H_2CO_3 в растворе мало, то в целом кислотность такого раствора весьма мала. Полигидрат $CO_2 \cdot nH_2O$ и молекулы H_2CO_3 термически неустойчивы, поэтому при подкислении растворов карбонатов (см. ниже) выделяется CO_2. Вместе с тем при пропускании диоксида углерода через растворы солей более слабых кислот последние могут быть выделены в свободном виде или в виде кислотных оксидов (SiO_2, HCN, C_6H_5OH и др.).

Соли (и эфиры) угольной кислоты называются карбонатами. Существуют средние карбонаты с анионом CO_3^{2-} и кислые карбонаты с анионом HCO_3^- (гидрокарбонат-ион; ранее назывался бикарбонат-ион).

Наибольшее практическое значение имеют **карбонат натрия** Na_2CO_3 (тривиальное название кальцинированная сода) и его кристаллогидрат $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (сода), **гидрокарбонат натрия** $NaHCO_3$ (натрон, питьевая сода), **карбонат калия** K_2CO_3 (поташ), **гидроксид-карбонат свинца(II)** $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ (свинцовые белила).

Карбонаты при нагревании разлагаются на оксид металла и диоксид углерода, например:

$$CuCO_3 = CuO + CO_2$$

Чем сильнее осно́вные свойства оксида металла, тем выше температура разложения соответствующего карбоната. Карбонат алюминия $Al_2(CO_3)_3$ полностью неустойчив уже при комнатной температуре.

При подкислении растворов карбонатов или при обработке твердых карбонатов сильными кислотами неустойчивая в свободном виде угольная кислота выделяется в виде соответствующего ей оксида CO_2, например:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2$$

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

Способ обнаружения карбонатов основан на обработке их сильной кислотой и последующем пропускании отходящего газа через баритовую воду (см. выше).

Карбиды

Карбиды — это соединения между углеродом и более электроположительными (более металличными) элементами. Существуют карбиды, которые при гидролизе чистой или подкисленной водой образуют углеводороды. Так, **кар-**

бид кальция CaC_2 выделяет ацетилен C_2H_2, а **карбид алюминия** Al_4C_3 — метан CH_4:

$$CaC_2 + 2H_3O^+ = Ca^{2+} + 2H_2O + C_2H_2$$

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

Известны взрывоопасные, термически малоустойчивые карбиды, такие как **карбид серебра** Ag_2C_2 и **меди** Cu_2C_2; они разлагаются на металл и уголь. Особой твердостью отличаются **карбид бора** B_4C, **карбид кремния** SiC и **карбид вольфрама** W_2C. **Карбид железа** Fe_3C (цементит) является компонентом железоуглеродных сплавов (сталь, чугун).

Производные угольной кислоты

Фосген (оксид-дихлорид углерода) CCl_2O — бесцветный газ со слабым сенным запахом, т. кип. +8 °С. *Очень ядовит*, в первую мировую войну использовался как удушающее отравляющее вещество. Получают из монооксида углерода CO и хлора Cl_2. Применяют в синтезе полиуретанов.

Сероуглерод (дисульфид углерода) CS_2 — полное тиопроизводное диоксида углерода. Получают из метана (природного газа) обработкой паром серы при 600 °С с участием катализатора:

$$CH_4 + 4S = CS_2 + 2H_2S$$

или из продукта полукоксования бурого угля и парообразной серы при 900 °С:

$$C + 2S = CS_2$$

Представляет собой бесцветную жидкость с запахом редьки или прелого сена. Т. пл. —109 °С, т. кип. 46 °С, очень быстро улетучивается уже при комнатной температуре. Не растворим в воде. Растворяет жиры, смолы, каучук, фосфор, серу, иод. Ядовит.

Сероуглерод сильно огнеопасен, при поджигании на воздухе (горит голубым пламенем) образует диоксиды серы и углерода:

$$CS_2 + 3O_2 = 2SO_2 + CO_2$$

При недостатке воздуха получается свободная сера. При действии спиртового раствора гидроксида калия образуется **ксантогенат калия:**

$$C_2H_5OH + KOH + CS_2 = SC(OC_2H_5)(SK) + H_2O$$

Применяют для получения вискозного волокна, флотоагентов (ксантогенаты), тетрахлорметана, для дезинфекции почвы.

Оксид-сульфид углерода COS — неполное тиопроизводное угольной кислоты. Бесцветный воспламеняющийся газ без запаха, т. кип. —50,2 °С. Получается как побочный продукт в производстве синтез-газа (см. 15.3).

Карбамид (мочевина) $CO(NH_2)_2$ — диамид угольной кислоты. Моноамидпроизводное $OHCONH_2$ называют **карбаминовой кислотой;** она в свободном состоянии не получена, но известны ее эфиры — **уретаны** состава $ORCONH_2$, где R — углеводородный радикал.

Карбамид был обнаружен в моче, впервые синтезирован в 1828 г. (Вё-

лер, Германия) по реакции перегруппировки цианата аммония при нагревании:

$$NH_4OCN \longrightarrow CO(NH_2)_2$$

Эта реакция явилась исторически первым синтезом органического соединения из неорганического реагента.

Карбамид получают из аммиака и диоксида углерода при 150—200 °С и 10—20 МПа (100—200 атм), реакция протекает в жидкой фазе:

$$2NH_3 + CO_2 = CO(NH_2)_2 + H_2O$$

После снижения давления смесь карбамида и воды выпаривается; образующийся расплавленный карбамид гранулируют, а неиспользованные реагенты возвращают в производственный цикл.

Карбамид представляет собой бесцветное кристаллическое вещество без запаха, с горьким вкусом, т. пл. 133 °С. Хорошо растворим в воде и этаноле, водный раствор имеет нейтральную реакцию, но несмотря на это образуются соли (типа аммониевых) с сильными кислотами, например малорастворимый $(H_2N{-}CO{-}NH_3^+)(NO_3^-)$ **нитрат урония**. Карбамид при нагревании сначала переходит в **биурет** $H_2N{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH_2$, а затем при 350—400 °С — в меламин (формулу меламина см. в 39.1). С неразветвленными алканами (от C_{10}) карбамид образует кристаллические клатраты *.

Карбамид применяют в качестве азотного удобрения и добавки в корма, для получения меламинных и карбамидных смол, для выделения из углеводородных смесей и нефти неразветвленных алканов (с C_{10} и более), используемых для производства моющих средств.

Карбамид — конечный продукт белкового обмена у людей и млекопитающих; человек ежедневно выделяет 25—30 г мочевины. В рубцах (часть преджелудка) некоторых растительноядных животных введенный с кормом карбамид с помощью бактерий микрофлоры превращается в собственные белки животных; суточная доза карбамида 20—25 г на 100 кг живого веса животного.

Циан и его производные

Циан, точнее дициан, C_2N_2, структурная формула $N{\equiv}C{-}C{\equiv}N$, — бесцветный газ, т. кип. —21,4 °С. Ядовит. Образуется при нагревании цианида ртути(II) $Hg(CN)_2$. Сгорает красно-фиолетовым пламенем, при этом развивается очень высокая температура (с O_2 при нормальном давлении температура пламени достигает 4500 °С):

$$C_2N_2 + 2O_2 = 2CO_2 + N_2$$

Еще более высокую (и наивысшую) температуру пламени можно получить при сгорании **динитрида тетрауглерода** (дицианоацетилена) C_4N_2, или $N{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}N$. При сгорании этого соединения в озоне при 4 МПа (40 атм) температура достигает почти 6000 °С.

---

* *Клатраты* — соединения включения — образуются при включении молекул определенного размера одного вещества, например *н*-алканов, в регулярные пустоты кристаллической решетки другого вещества, например карбамида, без формирования между ними прочных ковалентных связей.

Циан можно назвать «псевдогалогеном», а соединения циана — «псевдогалогенидами», поскольку цианид-ион CN^- и галогенид-ионы очень похожи по свойствам.

Циановодород HCN — бесцветная жидкость с характерным запахом горького миндаля, т. кип. ≈ 26 °С. *Чрезвычайно ядовит.* Смертельная доза — 50 мг HCN, продолжительность действия — несколько секунд, циановодород блокирует дыхательные ферменты и вызывает удушье. Хорошо растворим в воде. Водный раствор HCN называется циановодородной (синильной) кислотой; кислотные свойства HCN выражены слабо.

В лаборатории HCN получают из цианидов по реакции обмена с сильными кислотами; техническое получение основано на взаимодействии метана с аммиаком в присутствии воздуха с участием платино-родиевого катализатора при 800—1000 °С (способ Андрусова):

$$CH_4 + NH_3 = HCN + 3H_2$$

Реакция эндотермическая; необходимую теплоту поставляет образующийся водород, который сгорает и нагревает реакционную смесь.

Циановодород — промежуточный продукт в производстве органического стекла и полиакрилнитрильных волокон, а также некоторых ядохимикатов. HCN присоединяется к ненасыщенным органическим соединениям, таким как альдегиды и кетоны, с образованием нитрилов, которые омыляются и переходят в карбоновые кислоты.

Цианиды — соли циановодорода, например цианид натрия NaCN и цианид калия KCN. Цианиды щелочных элементов хорошо растворимы в воде. *Очень ядовиты* (смертельная доза 150 мг), при хранении во влажном воздухе переходят в карбонаты с выделением циановодорода:

$$2KCN + H_2O + CO_2 = K_2CO_3 + 2HCN$$

отравляя тем самым атмосферу помещений. Применяют для приготовления гальванических электролитов, для выделения золота и серебра цианидо-щелочными способами, для получения синильной кисоты, а также красной кровяной соли, берлинской лазури и других цианокомплексов.

Распространенные **комплексные цианиды:**

$K_4[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрат(II) калия, желтая кровяная соль

$K_3[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрат(III) калия, красная кровяная соль

$KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ — гексацианоферрат(II) железа(III)-калия, растворимая берлинская лазурь (турнбулева синь)

$Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ — гексацианоферрат(II) железа(III), нерастворимая берлинская лазурь

$Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5]$ — пентацианонитрозилийферрат(II) натрия, нитропруссид натрия

В гальванотехнике используются:

$Na_3[Cu(CN)_4]$ — тетрацианокупрат(I) натрия

$Na_2[Zn(CN)_4]$ — тетрацианоцинкат(II) натрия

$Na_2[Cd(CN)_4]$ — тетрацианокадмат(II) натрия

$K[Ag(CN)_2]$ — дицианоаргентат(I) калия

$K[Au(CN)_2]$ — дицианоаурат(I) калия

Из других соединений циана практическое значение имеют **циановая кислота** $HOCN$ и ее соли — **цианаты; гремучая кислота** $HCNO$ и ее соли — **фульминаты,** например $Hg(CNO)_2$ — фульминат ртути(II), используемый в качестве детонатора; **цианамид** NH_2CN, или $N \equiv C—NH_2$, **цианамид кальция** $CaCN_2$ (см. 15.7) и **дициандиамид** $HN = C(NH_2)—NH—C \equiv H$; это соединение и NH_2CN используются в производстве аминопластов.

Тиоциан и его производные

Тиоциан, точнее бис(тиоциан), $(NCS)_2$, или $NCS—SCN$, — белые кристаллы. По свойствам представляет собой аналог галогенов, но очень неустойчивый. Устаревшее название диродан.

Тиоцианат водорода $HNCS$ (устаревшее название роданистоводородная кислота) получают при кипячении растворов цианидов с серой:

$$KCN + S = KNCS$$

Образует соли — **тиоцианаты** (ранее — роданиды).

Тиоцианат калия $KNCS$ — белое кристаллическое вещество. Реагент на ионы Fe^{3+}, с которыми образует тиоцианатные комплексы железа(III), в частности нейтральный тиоцианат железа(III) $Fe(NCS)_3$, имеющие интенсивную красную окраску.

14.4. КРЕМНИЙ

Открытие. Кремний Si впервые выделен в свободном виде в 1822 г. (Берцелиус, Швеция) при восстановлении тетрафторида кремния с помощью калия.

Распространение в природе. Кремний — второй элемент по распространенности в литосфере Земли (16,3 % мол.). Находится только в связанном виде в различных горных породах и продуктах их выветривания, в частности в виде оксида и силикатов (см. 14.6), из которых на 90 % состоит земная кора.

Получение. 1. Прокаливание смеси кварца и кокса или дикарбида кальция в электрической печи в небольших количествах. 2. Из кремнезема алюмотермическим методом (см. 13.4). 3. Очень чистые кристаллы кремния выращивают методом зонной плавки технического кремния.

Свойства (см. также табл. 26). Темно-серый со слабым металлическим блеском. Твердое хрупкое кристаллическое вещество. Имеет темно-серую окраску со слабым металлическим блеском.

Кремний не реагирует с кислотами и в раствор не переходит; только так называемый аморфный кремний, измельченный в очень тонкий порошок, реагирует со фтороводородной кислотой и дает растворимые соединения. Взаимодействует с щелочами в горячем растворе, образуя силикаты и водород:

$$Si + 4NaOH = Na_4SiO_4 + 2H_2$$

или

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$

В присутствии порошка меди кремний реагирует с монохлорметаном CH_3Cl (аналогично с монохлорэтаном C_2H_5Cl), переходя в соответствующие

диалкилхлорсиланы, например:

$$Si + 2CH_3Cl = (CH_3)_2SiCl_2$$

диметилди-
хлорсилан

Диалкилдихлорсиланы способны частично разлагаться, давая моноалкилтрихлорсиланы и триалкилмонохлорсиланы, например CH_3SiCl_3 и $(CH_3)_3SiCl$. Эти соединения являются промежуточными продуктами в производстве силиконов (см. 41.2).

Применение. Технический кремний используется для получения силиконов; особо чистый кремний — материал в полупроводниковой технике, микроэлектронике и в производстве солнечных батарей. Сплав с железом — ферросилиций — служит добавкой для легирования сталей.

14.5. СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ

Диоксид кремния SiO_2

Тривиальное название: кремнезем.

Распространение в природе. Кристаллический SiO_2 находится в виде минерала кварца, который является основной составной частью гранитов, гнейсов, песчаников и морского песка. Хорошо образованные кристаллы кварца, часто с окрашивающими его примесями, представляют собой следующие минералы:

горный хрусталь (белый, прозрачный)
дымчатый кварц или раух-топаз (от серого до коричневого)
розовый кварц
морион (черный)
аметист (фиолетовый)
цитрин (желтый)

Кроме того, к разновидностям кварца относятся водосодержащие минералы: опал, халцедон (агат, карнеол, яшма) и кремень (давший название элементу).

Диоксид кремния входит в осадочную горную породу — кизельгур (диатомит, инфузорная земля), который состоит из опаловых панцирей диатомовых водорослей.

Кристаллы SiO_2 содержатся в некоторых растительных и животных организмах (отдельные злаки, камыш, бамбук, кремнистые губки и водоросли).

Получение. Большие кристаллы (монокристаллы) кварца искусственно выращивают гидротермальным методом из водных растворов SiO_2 при температуре 300—400 °C и давлении 100—200 МПа (1000—2000 атм).

Свойства. Белый порошок или белые (часто прозрачные) кристаллы. В зависимости от вида полиморфной модификации (кварц, тридимит, кристобалит) плавится в области 1500—1705 °C. Расплавленный кремнезем затвердевает в аморфную стеклообразную массу (кварцевое стекло). Разрушается только фтороводородной (плавиковой) кислотой; при недостатке кислоты образуется тетрафторид кремния SiF_4, а при избытке — гексафторосиликат(IV) водорода (гексафторокремниевая кислота) $H_2[SiF_6]$. С рас-

плавленными щелочами и с карбонатами щелочных элементов при нагревании диоксид кремния образует различные силикаты.

Применение. Чистый кварцевый песок используется для изготовления прозрачного кварцевого стекла и непрозрачного плавленого кварца. Песок разной степени чистоты идет на производство обычного стекла, растворимого стекла, фарфора, строительных растворов, применяется как формовочная земля в металлургии, для получения кремния. Горный хрусталь — драгоценный камень в ювелирном деле и материал для изготовления оптических инструментов. Кизельгур служит предохранительным и упаковочным материалом, обладающим хорошей поглотительной способностью. Кристаллы кварца используются в кварцевых часах, в кварцевых резонаторах для получения ультразвука.

Кварцевое стекло по сравнению с обычным стеклом размягчается при более высокой температуре, более устойчиво к большим перепадам температур и к действию различных химических реагентов, прозрачно для УФ-излучения. Используется для изготовления специальной химической посуды и различных лабораторных установок, в том числе УФ-ламп.

Другие соединения кремния

Силаны — водородные соединения кремния, например моносилан SiH_4, дисилан Si_2H_6. По строению силаны соответствуют аналогичным алканам. Почти все силаны малоустойчивы и самовоспламеняются на воздухе. Низшие силаны — газы, остальные — летучие жидкости.

Силициды — соединения кремния с металлами. **Силицид магния** Mg_2Si получается при нагревании SiO_2 (кварцевого песка) с порошкообразным магнием; при обработке хлороводородной кислотой дает силаны, которые на воздухе тотчас же воспламеняются.

Тетрафторид кремния SiF_4 — бесцветный газ. Образуется при взаимодействии силикатов с фтороводородной кислотой. При избытке фтороводородной кислоты в водном растворе образуются **гексафторосиликаты(IV)** металлов. Фторосиликаты натрия, калия, кальция и бария очень мало растворимы в воде; их используют для пропитки древесины против огня и гниения, а также как замутнители для эмалей. Растворимый в воде гексафторосиликат(IV) аммония применяется для отверждения и уплотнения известьсодержащих строительных материалов, образующийся гексафторосиликат(IV) кальция $Ca[SiF_6]$ закупоривает поры в строительных камнях и кирпичах.

Тетрахлорид кремния $SiCl_4$ — бесцветная жидкость, т. кип. 57,6 °С. Во влажном воздухе дымит вследствие протекания полного гидролиза:

$$SiCl_4 + 2H_2O = SiO_{2\,(т)} + 4HCl$$

Разлагается в воде с осаждением гидратированного диоксида кремния и в хлороводородной кислоте.

Монокарбид кремния (карборунд) SiC — очень твердые, белые, непрозрачные кристаллы, т. пл. более 2600 °С. Технический продукт окрашен в серый цвет. Получают сплавлением песка и угля в электрической печи. Применяют как шлифовальное и полировальное средство, а также для изготовления сопротивления (силитовых стержней).

Силиконы — кремнийорганические полимеры, состоящие из цепей

$$
\begin{array}{cccc}
| & & | & \\
-Si- & O & -Si- & O- \\
| & & | &
\end{array}
$$

а также более сложных образований (трехмерные сетки); боковые связи атомов кремния насыщены органическими остатками (алкильными и другими группами; см. 41.2).

14.6. КРЕМНИЕВЫЕ КИСЛОТЫ И СИЛИКАТЫ

Кремниевые кислоты

Получение. Кремниевые кислоты не образуются при непосредственном взаимодействии SiO_2 с H_2O. Однако при подкислении водных растворов силикатов (растворимого стекла) или при гидролизе некоторых бинарных соединений кремния(IV), например $SiCl_4$, образуется гидратированный диоксид кремния $mSiO_2 \cdot nH_2O$, выпадающий в осадок.

Состав и свойства. В водном растворе над осадком $mSiO_2 \cdot nH_2O$ существуют молекулы **ортокремниевой кислоты** состава H_4SiO_4. Эта кислота малоустойчива. В концентрированных растворах ее молекулы самопроизвольно (лучше при подкислении) объединяются между собой с отщеплением воды и образуют цепи —Si—O—Si—O— сначала высокомолекулярных, а затем и коллоидных агрегатов. Конденсация молекул заканчивается образованием структур с пространственной сеткой. Такой процесс идет при обработке силиката натрия Na_2SiO_3 (растворимого стекла) хлороводородной кислотой:

$$Na_2SiO_3 \xrightarrow[-NaCl]{HCl} H_4SiO_4 \xrightleftharpoons{H_2O} mSiO_2 \cdot nH_2O$$

Осадок гидратированного диоксида кремния сначала вязкий, но он довольно быстро твердеет, переходя в бесцветный гель. При дальнейшем хранении на воздухе происходит постепенное обезвоживание геля и образуется непрозрачный, белый, чрезвычайно пористый продукт — *силикагель*. Как и активный уголь, силикагель используется в качестве адсорбента. Путем сильного прокаливания и последующего вымывания хлорида натрия получают мелкодисперсный белый порошок диоксида кремния SiO_2 (*белая сажа*).

Соли кремниевых кислот

Соли кремниевых кислот называются силикатами. Состав силикатов выводится из формул кремниевых кислот общего состава $mSiO_2 \cdot nH_2O$ (при небольших целочисленных значениях m и n):

Состав	*Кислота*	*Соль*
$SiO_2 \cdot 2H_2O = H_4SiO_4$	ортокремниевая	ортосиликат
$SiO_2 \cdot H_2O = H_2SiO_3$	метакремниевая	метасиликат
$2SiO_2 \cdot 3H_2O = H_6Si_2O_7$	дикремниевая	дисиликат

Считается, что дикремниевая и метакремниевая кислоты соответствуют ступеням полимеризационного обезвоживания ортокремниевой кислоты.

Строение силикатов. В ортосиликатах ион SiO_4^{4-} имеет строение правильного тетраэдра, как, например, в минерале оливин $(Mg, Fe^{II})_2SiO_4$. В дисили-

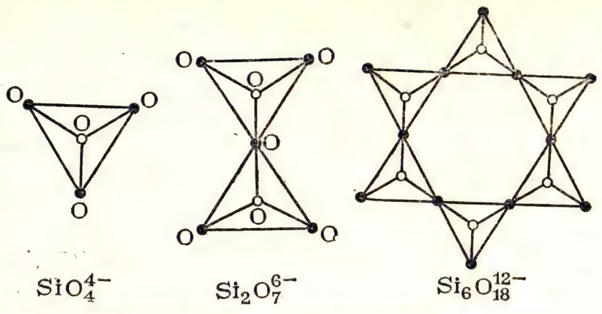


Рис. 73. Строение силикат-анионов с ограниченными размерами:

а — SiO_4^{4-}, тетраэдр, срединный атом O находится в вершине, точно над атомом Si, расположенным в центре; *б* — $Si_2O_7^{6-}$, два тетраэдра с общей вершиной; *в* — цикл $Si_6O_{18}^{12-}$

катах ион $Si_2O_7^{6-}$ построен из двух одинаковых тетраэдров $[SiO_4]$, связанных общей вершиной (мостиковым атомом O), как, например, в минерале тортвейтит $Sc_2(Si_2O_7)$. Число тетраэдров, соединенных вершинами, может увеличиваться при дальнейшей конденсации, в результате образуются кольцевые анионы типа $Si_6O_{18}^{12-}$, встречающиеся, например, в минерале берилл $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$. Строение анионов SiO_4^{4-}, $Si_2O_7^{6-}$ и $Si_6O_{18}^{12-}$ показано на рис. 73.

Наряду с указанными силикат-ионами, имеющими *ограниченные* размеры, существует огромное число силикат-ионов с *неограниченными* размерами. Тетраэдры $[SiO_4]$ могут объединяться, образуя цепочечные, ленточные, плоскостные и пространственные структуры, отрицательный заряд которых нейтрализуется положительными ионами металлов (рис. 74).

Силикаты с цепочечным и ленточным строением способны расщепляться на тонкие волокна (асбест), а с плоскостным строением легко расщепляются на отдельные пластины (слюды). Силикаты могут набухать в результате того, что молекулы H_2O размещаются между анионными слоями (глины).

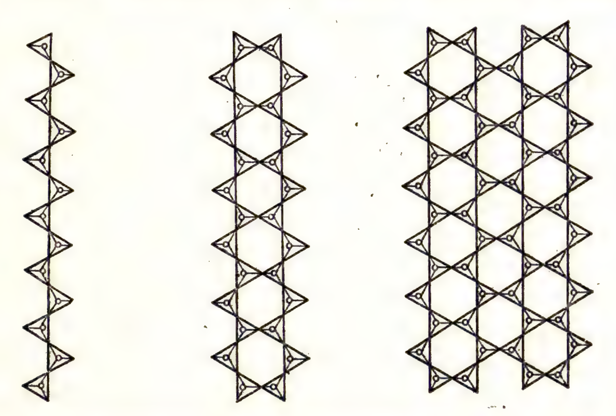


Рис. 74. Строение силикат-анионов с неограниченными размерами

Пространственно-сетчатое строение имеет сам диоксид кремния и многочисленные природные и искусственные *алюмосиликаты* (смешанные соли — алюминат-силикаты). В алюмосиликатах часть атомов кремния в тетраэдрах $[SiO_4]$ замещена на атомы Al, а поскольку положительный заряд атома алюминия на единицу меньше (Al^{+III} вместо Si^{+IV}), то отрицательный заряд алюмосиликатного иона возрастает на единицу и соответственно возрастает число необходимых для электронейтральности катионов. В химических формулах алюмосиликатов в состав аниона включают алюминий, замещающий кремний, а также указывают наименьшее возможное число атомов всех элементов, например для минерала ортоклаза (калиевый полевой шпат) записывают формулу $K(AlSi_3O_8)$, хотя конечно, молекул и анионов такого состава в природе не встречается.

Пространственные сетки алюмосиликатов, относящиеся к *цеолитам*, избирательно включают и удерживают катионы определенных размеров, что используется в химической практике. Цеолиты являются природными ионообменниками; в каналах их пространственной сетки находятся ионы металлов, которые могут замещаться на катионы, размеры которых соизмеримы с размерами каналов.

Природные силикаты

Распространение в природе. Силикаты, главным образом калия, натрия, кальция, магния, алюминия и железа, составляют основную часть горных пород и твердых продуктов их выветривания.

Горные породы и минералы. Горная порода представляет собой агломерат нескольких различных по составу минералов. Минерал — это химически индивидуальное вещество, образующееся в земной коре естественным путем.

Науки, изучающие горные породы и минералы:

петрография — наука о составе и происхождении горных пород; *минералогия* — наука о составе и происхождении минералов; *геология* — наука о строении и происхождении земной коры; *геохимия* — наука о химическом составе земной коры.

Основные силикатные горные породы и составляющие их минералы:

гранит — полевой шпат, кварц, слюда (главные составные части);

гнейс — полевой шпат, кварц, слюда (гнейс — гранит, подвергшийся действию избыточного давления);

бальзат — авгит, плагиоклаз, магнетит и др.;

порфир — горные породы с разнообразным составом, в которых крупные кристаллы вкраплены в однородную, иногда стеклообразную, основную массу.

К важнейшим силикатным минералам относятся следующие.

Полевые шпаты — калиевый полевой шпат (ортоклаз) $K(AlSi_3O_8)$, или $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, а также натриевый (альбит), известковый (анортит) и известково-натровый (плагиоклаз) полевые шпаты. Они составляют ≈ 60 % массы всех минералов земной коры.

Глины — водосодержащие минералы, образующиеся при выветривании полевых шпатов (при этом вода поглощается, а растворимые соединения калия выщелачиваются в природные воды). Глины могут образовываться и другими способами, что существенно влияет на их состав. По составу глин

различают суглинок — глина, содержащая много песка и оксида железа(III); мергель — смесь глины с известняком; каолин (фарфоровая глина) — смесь особо чистых глины и песка, основной составной частью каолина является минерал каолинит $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$, или $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Слюды — прозрачные, окрашенные в цвета от белого до черного кристаллы, легко расщепляемые на отдельные слои; в качестве основных составных частей содержат силикатный минерал — либо мусковит $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, либо биотит $K(Mg, Fe^{II})_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. Применяются для изготовления электроизолирующих покрытий и жаропрочных стекол.

Авгиты — важнейшие породообразующие минералы (входят в состав базальтов). По составу это $CaMg(Si_2O_6)$, или $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, могут содержать также вместо кальция натрий, калий, марганец и др., а вместо магния — железо, алюминий, марганец и др.

Тальк (жировик, стеатит) состава $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ — мягкий, жирный на ощупь минерал. Применяется в виде пудры в качестве смазки, препятствующей слипанию резиновых изделий, входит в состав косметических средств, наполнителей для бумаги, используется как носитель для ядохимикатов.

Асбесты преимущественно состава $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ — минералы с волокнистым строением. Используются как термостойкие и химически инертные вещества в лаборатории и промышленности; из асбестов изготавливают огнезащитные покрывала, сетки, технические диафрагмы. Асбестовая пыль вызывает профессиональное заболевание легких.

Другие силикаты — роговая обманка, оливин, морская пенка, топаз, гранаты, берилл, изумруд, циркон, серпентин, ультрамарин, пермутит и др.

Искусственные силикаты

Из природных силикатов и алюмосиликатов искусственным путем получают разнообразные силикатные материалы, имеющие широкое практическое применение. Важнейшими из них являются стекло, керамика, цемент.

Растворимое стекло. Серый стеклообразный кусковой материал, который при нагревании с водой под избыточным давлением образует вязкий раствор. По составу представляет собой смесь различных натриевых (преимущественно) и калиевых силикатов. Получают сплавлением кварцевого песка с содой и поташом K_2CO_3. Используют в качестве клея для фарфора, стекла и других силикатных материалов, как связующее в металлургии, компонент художественных красок и моющих средств. В виде водного раствора применяют для огнезащитной пропитки древесины и ткани.

Стекло. Прозрачный твердый материал, структура которого соответствует аморфному состоянию вещества. По составу стекло представляет смесь различных силикатов, преимущественно силикатов щелочных металлов и кальция.

Аморфное (стеклообразное) состояние характеризуется отсутствием дальнего порядка в упорядочении структуры в отличие от кристаллического состояния. Поэтому аморфные (стеклообразные) вещества при нагревании размягчаются и постепенно переходят в жидкость; они не имеют строго определенной температуры плавления, для таких тел можно указать только интервал температур, в котором происходит их размягчение. Явление расстекло-

вания — это переход (самопроизвольный или вызванный искусственно) из аморфного в кристаллическое состояние.

По химическим свойствам стекло — инертный материал. Оно устойчиво к химическим воздействиям, только фтороводородная кислота и расплавы гидроксидов щелочных элементов разрушают («разъедают») стекло. Для травления стекла чаще всего применяют фтороводородную кислоту, а также газообразный фтороводород и твердые гидрофториды.

Стекло получают сплавлением сырья, в простейшем случае кварцевого песка, известняка ($CaCO_3$) и соды, в горшковых и ванных стекловаренных печах; нагрев осуществляют генераторным газом. При сплавлении веществ протекают реакции типа

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

сопровождающиеся газовыделением (CO_2). Обработку и формование стекла проводят методами дутья, литья, прокатки, вытягивания (например, при получении нитей для стеклотканей), прессования, шприцевания (метод приготовления стеклянных волокон). Получаемые стеклянные изделия подвергают медленному переохлаждению для снятия внутренних напряжений (горячий отжиг).

В зависимости от состава исходного сырья различают следующие важнейшие виды стекла.

Известково-натриевое стекло; изготавливается из кварцевого песка, известняка и соды (вместо соды используют также смесь сульфата натрия и угля). Это недорогое, легко размягчающееся, «нормальное оконное» стекло. Бутылочное стекло еще дешевле, оно менее чистое, поскольку расплавленная масса содержит силикаты алюминия и железа (последний вызывает зеленую окраску стекла).

Известково-калиевое стекло; изготавливается из кварцевого песка, известняка и поташа. Расплавляется труднее, чем известково-натриевое стекло. Разновидность этого стекла — *богемский хрусталь* и *крон* (используемый в оптике).

Свинцово-калиевое стекло; изготавливается из кварцевого песка, свинцового сурика и поташа. Высокоплавкий материал с высоким коэффициентом светорассеяния. Применяется в оптике, в ювелирном деле для имитации драгоценных камней и как свинцовый хрусталь для бытовых изделий.

Алюмоборосиликатное стекло; в этом стекле оксид SiO_2 частично заменен на B_2O_3 и Al_2O_3, для чего в расплавленную массу вводят гидроксид бора (или буру) и каолин (или полевые шпаты). Известно под названием *йенское стекло*. Оно весьма термостойкое и применяется для изготовления химической и бытовой посуды.

Специальные стекла, например термотермическое стекло; стекло, прозрачное для ультрафиолетового излучения; синее (кобальтовое) стекло, получаемое введением в расплав $(Co^{II}Co_2^{III})O_4$; молочное стекло, которое содержит TiO_2 в качестве замутнителя, солнцезащитное стекло, содержащее хлорид серебра AgCl и вследствие этого темнеющее тем сильнее, чем интенсивнее солнечное освещение; глазури — очень легкоплавкие стекла, по большей части бессиликатные (фосфатные, боратные стекла).

Безопасное стекло, которое при разрушении не образует осколков (безосколочное стекло). Однослойное безопасное стекло получают резким охлаждением расплава стекломассы (закаливанием); на поверхности таким образом обработанного стекла возникают усилия сжатия, а внутри массы стекла — растяжения. Многослойное безопасное стекло содержит несколько слоев стекла, разделенных пластмассовыми пленками.

Ситаллы (пирокерамы, витрокерамы) — материалы, образующиеся в результате массовой (объемной) кристаллизации стекломассы. Равномерная кристаллизация всей стекломассы обеспечивается специальным режимом термической или иной обработки; часто в исходное сырье для варки ситаллов включают особые добавки, например TiO_2, Cr_2O_3, фториды.

Эмали — мутные, часто окрашенные, легко плавящиеся стекла. Их наносят на поверхность металлов и сплавов для защиты от коррозии; так называемые ювелирные эмали наносят на поверхность благородных металлов, меди или сплава томпак (материал для изготовления значков, орденов, кулонов, брошек и т. п.). Сцепляемость основного металла с застывшим эмалевым расплавом обеспечивается сцепляющей прослойкой оксидов, обычно оксидов никеля и кобальта.

Силикатная керамика. Это материалы и изделия, получаемые при обжиге оформленной сырой глины, иногда с присадками кварцевого песка и полевого шпата. Технологический процесс заканчивают после полного спекания (но не сплавления) компонентов. Керамические материалы состоят в основном из силиката алюминия (муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Тонкостенная керамика — это различная химическая и техническая посуда; толстостенная керамика — это огнеупорные строительные изделия.

В зависимости от степени спекания различают пористую и спекшуюся керамику.

Пористая керамика образуется при температуре спекания в интервале 900—1200 °С. Водопроницаема, поэтому изделия покрывают глазурью для обеспечения водонепроницаемости, непрозрачная, легко царапается сталью. Имеет несколько разновидностей: обычный кирпич — строительный материал, кровельная черепица, дренажные трубы, красный цвет обычного кирпича объясняется наличием Fe_2O_3; клинкер — достаточно прочный кирпич, обожженный вплоть до остекловывания; шамот — термостойкий кирпич.

Из красной пористой керамики готовят обычные изделия — цветочные горшки, гончарные изделия и кафель, а из белой пористой керамики (*фаянса*) производят белые изделия — бытовую посуду, сантехнические установки, облицовочные плитки. Для получения белой керамики используют очищенное от примеси железа сырье. Изделия подвергают двойному обжигу с промежуточным покрытием глазурями, и, если необходимо, окрашиванием.

Спекшаяся керамика образуется при температуре спекания в интервале 1200—1500 °С. Это плотный водонепроницаемый материал, сталью почти не царапается. В зависимости от качества сырья получают каменную спекшуюся керамику и фарфор.

Каменная керамика — непросвечивающий материал. Ее изготавливают из глины, каолина, кварца и полевого шпата. Формуется в такие изделия, как кухонные раковины, канализационные трубы и метлахская плитка; изделия подвергаются двойному обжигу с промежуточным покрытием глазурью.

Фарфор — просвечивающий, белый, твердый, звенящий материал, самый благородный керамический продукт. Известен в Китае с VI века н. э., а в Европе с 1709 г. (Бётгер; Саксония, Мейсенская мануфактура). Исходными веществами для получения фарфора служат чистый, отмученный каолин, кварцевый песок и полевой шпат (соотношение 2 : 1 : 1). После выдерживания смеси в течение некоторого времени ей придают определенную форму на гончарном круге или с помощью литья, медленно высушивают, проводят предварительный обжиг при 900 °С, погружают в жидкую глазурь (суспензия извести, полевого шпата и каолина) и окончательно обжигают при 1400 °С. При обжиге всегда происходит усадка, и размеры изделия уменьшаются. Краски наносят над или под глазурь.

Цемент. Это серый, реже — белый порошок алюмосиликата кальция, который при увлажнении химически связывает воду и затвердевает в каменную массу. Поскольку для отвердения цемента не требуется диоксид углерода, то цемент можно использовать при проведении строительных работ под водой. Самый ценный по прочностным свойствам *портландцемент*. Его получают спеканием размолотой смеси известняка и глины при 1450 °С во вращающихся трубчатых печах; спеченная масса (цементный клинкер) размалывается. Подобный портландцементу материал получают в качестве побочного продукта в производстве диоксида серы. *Шлакопортландцемент* получают тщательным перемалыванием портландцементного клинкера (70 %) и гранулированного резко охлажденного доменного шлака. *Шлакоцемент* получают так же, как и шкалопортландцемент, но с использованием клинкера в количестве менее 70 %. *Сульфатно-шлаковый цемент* — это тщательно перемешанные доменный шлак и гипс.

Из смеси цемента, песка и воды получают цементный раствор. Смесь цементного раствора с наполнителями (крупный гравий, мелкий щебень) образует *бетон* — важнейший строительный материал. Высокой прочностью обладает железобетон, который содержит элементы стальной арматуры (прутья, листы, сетки). Бетон, получаемый с использованием пенообразователей (поверхностно-активные вещества), называется пенобетоном. Он имеет очень пористую структуру, поэтому обладает хорошими теплоизоляционными свойствами. Бетон чувствителен к действию кислых, в частности углекислых, растворов, разрушается также сульфатными растворами.

Ультрамарин. Ярко-синий, неядовитый пигмент — серосодержащий алюмосиликат натрия. Получают спеканием каолина, кварца, сульфата натрия и угля при 730 °С. В природе встречается в виде минерала лазурита.

14.7. ГЕРМАНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Открытие. Германий Ge был предсказан Д. И. Менделеевым в 1871 г. («экасилиций»); открыт в минерале аргиродит $4Ag_2S \cdot GeS_2$, или $(Ag_8Ge)S_6$, в 1885 г. (Винклер, Германия).

Распространение в природе. Германий широко распространен, но в очень рассеянном виде, сопутствует полиметаллическим, медно-цинковым железным рудам, встречается в природных углях (зольные летучие уносы).

Свойства и применение (см. также табл. 26). Хрупкий с серебряным блеском металл. По электрическим свойствам — полупроводник. На воздухе

очень устойчив. Разрушается азотной и горячей концентрированной серной кислотой; под действием пероксида водорода переходит в щелочной раствор:

$$Ge + 2KOH + 2H_2O_2 = K_2[Ge(OH)_6]$$

Германий применяется в основном в полупроводниковой технике и микроэлектронике, чистота германия должна быть очень высокой, равной 99,9999999 %.

Соединения германия. Наиболее распространены и изучены соединения германия, в которых он проявляет степень окисления (IV). **Оксид германия (IV)** GeO_2 — белый, похожий на песок порошок, т. пл. 1115 °C. **Хлорид германия (IV)** $GeCl_4$ — бесцветная жидкость, т. кип. 83 °C. Водородные соединения германия (GeH_4 и др.) имеют название *германы.*

Соединения германия (II) мало изучены вследствие их неустойчивости.

14.8. ОЛОВО

Элемент олово Sn в виде сплавов (бронза) известен с глубокой древности («бронзовый век»).

Распространение в природе. Довольно редкий элемент; встречается только в химически связанном виде. Единственным промышленно важным минералом олова является касситерит (оловянный камень) SnO_2.

Обнаружение. Исследуемую на олово пробу обрабатывают цинком и хлороводородной кислотой; выделяющийся атомный водород восстанавливает олово до летучего станнана SnH_4, который окрашивает пламя горелки в ярко-синий цвет.

Получение. 1. Прокаливание касситерита с углем в камерных печах при 1000 °C (промышленный способ):

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO$$

Сырое олово очищают электролитически или методом зейгерования. *Зейгерование* — это метод разделения металлов и сплавов, который заключается в том, что расплав металла выливают на наклонную стальную плиту, чистый металл стекает с плиты, а высокоплавкие примеси (чистые или сплавы) остаются в виде застывших зерен на плите.

2. Электролиз солей олова или их взаимодействие с металлами, стоящими левее в электрохимическом ряду напряжений (лабораторный способ), например:

$$[SnCl_3]^- + Zn = Zn^{2+} + Sn + 3Cl^-$$

Образуются красивые кристаллы олова («оловянное дерево»).

Аллотропные модификации. α-Олово, или *серое олово,* устойчивое ниже 13 °C, — серый порошок; явление превращения обычного β-олова в α-олово при низких температурах известно под названием «оловянная чума». Предметы из олова медленно разлагаются в серый порошок, что удается предотвратить только введением добавки (висмута).

β-Олово, или *белое олово,* существующее в интервале 13—161 °C, — серебристо-белый, очень мягкий металл, но тверже свинца. Возникающий при сгибании оловянного слитка хруст («оловянный крик») объясняется взаимным трением между отдельными кристаллитами олова.

γ-Олово — модификация, существование которой, предполагавшееся ранее, не подтверждается новейшими исследованиями. Образование γ-олова выше 161 °C и вплоть до температуры плавления предполагали на основе того факта, что выше 161 °C олово становится очень хрупким и легко превращается в порошок (теперь считается, что хрупкость олова выше 161 °C обусловлена наличием примесей в обычном олове).

Свойства (см. также табл. 26). Металл хорошо поддается литью и пайке. На воздухе очень устойчив. Реагирует с хлороводородной и серной кислотами, переходя в соединения олова(II); при действии азотной кислоты осаждается гидратированный оксид олова(IV), а при обработке горячим раствором гидроксида натрия получаются гидроксостаннаты(II) и гидроксостаннаты(IV), например:

$$Sn + 2\ OH^- + 2H_2O = [Sn(OH)_4]^{2-} + H_2$$

$$Sn + 2\ OH^- + 4H_2O = [Sn(OH)_6]^{2-} + 2H_2$$

Применение. Олово используется для изготовления белой жести (луженого железа) — материала консервных банок (олово в меньшей степени разрушается при хранении, чем железо; кроме того, образующиеся соединения олова неядовиты). Применяется также для лужения других материалов, для приготовления мягких, низкоплавких припоев и разнообразных сплавов.

Основные сплавы: *обычные припои* (2—90 % Sn и 98—10 % Pb), плавятся в интервале температур 185—310 °C; *оловянные баббиты* (70—90 % Sn, остальное — Cu и Sb) — антифрикционные сплавы; *оловянные бронзы* (80—90 % Cu, 20—10 % Sn).

Кроме того, производятся литейные оловянно-цинковые бронзы, типографские сплавы, сплавы для изготовления фольги (станиоль) и др.

Лужение. Различают горячее лужение и гальваническое лужение. При горячем лужении изделие погружают в расплавленное олово. При гальваническом лужении изделие покрывают оловом электролитическим методом; электролиз проводят в кислых электролитах, например в смесях сульфата олова(II), фенолсульфоновой кислоты и желатины или тетрафтороборатов(III) олова(II) и водорода, а также в горячих щелочных электролитах, содержащих гексагидроксостаннат(IV)-ион и избыток гидроксида натрия.

14.9. СОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА

Соединения олова(II) легко переходят в соединения олова(IV), поэтому в окислительно-восстановительных реакциях выполняют функцию сильного восстановителя. Большинство соединений олова или белого цвета (твердые вещества), или бесцветные (жидкости).

Хлорид олова(II) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ — белые кристаллы. При 40,5 °C дигидрат хлорида олова(II) плавится в собственной кристаллизационной воде. В воде растворяется только в присутствии хлороводородной кислоты с образованием прозрачного раствора, содержащего ионы $[SnCl_3]^-$; при значениях pH, близких к 7, выпадает осадок гидроксосолей предположительного упрощенного состава SnCl(OH). Кислый раствор хлорида олова(II) применяется для выделения из растворов золота и серебра, например:

$$2[Au^{III}Cl_4]^- + 3[Sn^{II}Cl_3]^- + Cl^- = 2Au + 3[Sn^{IV}Cl_6]^{2-}$$

Хлорид олова(IV) $SnCl_4$ — бесцветная жидкость, т. кип. 113,9 °С. На воздухе дымит вследствие протекания гидролиза, подобного гидролизу $SiCl_4$. Получают по реакции сгорания олова в хлоре, а также при регенерации олова из отходов белой жести.

При внесении $SnCl_4$ в хлороводородную кислоту образуется **гексахлоростаннат(IV) водорода** $H_2[SnCl_6]$. Аммониевая соль этой комплексной кислоты — **гексахлоростаннат(IV) аммония** $(NH_4)_2[SnCl_6]$ — очень устойчива, она используется в красильном производстве в качестве протравы (*розовая соль*).

Оксид олова(II) SnO — темно-синий порошок; **оксид олова(IV)** — SnO_2 — белый порошок, который сублимирует при температуре выше 1800 °С.

Гидроксостаннаты(II) образуются в сильнощелочной среде вследствие амфотерности гидроксида олова(II); пример: **тетрагидроксостаннат(II) натрия** $Na_2[Sn(OH)_4]$.

Гидроксостаннаты(IV) образуются при сильном подщелачивании суспензии полигидрата оксида олова(IV); пример: **гексагидроксостаннат(IV) натрия** $Na_2[Sn(OH)_6]$.

Полигидрат оксида олова(IV) $SnO_2 \cdot xH_2O$ — белый малорастворимый хлопьевидный осадок. Образуется, например, по реакции олова с концентрированной азотной кислотой:

$$Sn + 4HNO_3 = SnO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$$

В водном растворе проявляет свойства амфотерного гидроксида олова(IV). При нагревании в щелочной среде $SnO_2 \cdot xH_2O$ становится более инертным и перестает реагировать с сильными кислотами и основаниями.

Известны солеобразные производные олова(IV) — **сульфат** $Sn(SO_4)_2$, **нитрат** $Sn(NO_3)_4$ и **ацетат** $Sn(CH_3COO)_4$.

Сульфид олова(II) SnS — коричневый порошок; **сульфид олова(IV)** SnS_2 — желтый порошок. Оба сульфида осаждаются из слабокислых растворов соединений олова(II) и олова(IV) под действием сероводорода. Растворимость их в воде чрезвычайно мала. При введении в избытке сульфида щелочного металла или аммония образуются соответствующие тиосоли, например **тиостаннат(IV) аммония** $(NH_4)_2SnS_3$.

14.10. СВИНЕЦ

Элемент свинец Pb в виде металла и некоторых соединений (оксиды, карбонаты) известен с древнейших времен.

Распространение в природе. Свинец находится в земной коре в связанном состоянии.

Минералы:

галенит (свинцовый блеск) PbS, обычно содержит серебро
церуссит (белая свинцовая руда) $PbCO_3$
англезит $PbSO_4$
крокоит (красная свинцовая руда) $PbCrO_4$
вульфенит (желтая свинцовая руда) $PbMoO_4$
штольцит $PbWO_4$

Физиологическое действие. Свинец и его соединения *очень ядовиты.* Постепенное накапливание свинца в организме (возможное поступление с пищей, через органы дыхания, всасывание кожей) вызывает хроническое отравление. Признаки отравления: истощение организма, колики, нарушение работы почек, мышечная слабость, черная свинцовая (PbS) кайма на зубах около десен.

Получение. 1. Восстановительный обжиг. Обогащенный флотацией галенит обжигают на воздухе для удаления серы и образующийся оксид свинца(II) восстанавливают коксом или чаще — монооксидом углерода в шахтных печах:

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$

$$PbO + CO = Pb + CO_2$$

В результате получают черновой свинец, из которого выделяют медь, серебро, железо, олово, мышьяк и сурьму, висмут остается вместе со свинцом. Особо чистый свинец получают электролитическим рафинированием с использованием фторосиликатного электролита.

2. Окислительный обжиг. Особенно чистую руду PbS подвергают частичному окислению до PbO, а затем смесь прокаливают:

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$$

3. Из солей свинца с помощью электролиза.

4. Взаимодействие солей свинца с цинком (получается так называемое «свинцовое дерево»):

$$Pb(NO_3)_2 + Zn = Zn(NO_3)_2 + Pb$$

или восстановление оксида свинца(II) током водорода:

$$PbO + H_2 = Pb + H_2O$$

Свойства (см. также табл. 26). Тяжелый, синевато-белый, очень мягкий металл. Хорошо поддается литью, ковке, пайке и прокатке. На воздухе, в жесткой воде и серной кислоте очень устойчив (покрывается защитной соответственно оксидной, карбонатной и сульфатной пленкой); неустойчив в пресной воде, насыщенной диоксидом углерода, вследствие образования растворимого гидрокарбоната свинца(II) $Pb(HCO_3)_2$. Свинец легко реагирует с азотной кислотой; с разбавленной азотной кислотой протекает следующая реакция:

$$3Pb + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Насыщенная воздухом уксусная кислота быстро разрушает свинец.

Применение. Из свинца изготавливают оболочки кабелей, электроды аккумуляторов, аноды, используемые при хромировании, им покрывают изнутри сосуды, предназначенные для хранения серной кислоты. Применяют для получения тетраэтилсвинца и других соединений свинца; на его основе производят припои и сплавы, из которых изготавливают подшипники и типографский шрифт. Свинец служит материалом для защиты от проникающего излучения.

Сплавы:

гартблей (1—12 % Sb, пластины аккумуляторов содержат 9 % Sb);

припой (20—80 % Sn);

типографские сплавы (гарт и др.) (12—28 % Sb и 3—9 % Sn);

свинцовый баббит (5—80 % Sn, <20 % Sb, немного кадмия или меди) — антифрикционный сплав;

свинцовая бронза (медь, содержащая до 40 % Pb, олово и другие металлы).

Свинцевание * — футеровка методом обкладки и наваривания свинцовых листов или нанесение гальванического покрытия свинца путем электролиза растворов фенолсульфоната свинца и желатины, применяется также гексафторосиликат свинца(II) $Pb[SiF_6]$.

14.11. СОЕДИНЕНИЯ СВИНЦА

Соединения свинца(IV) легко переходят в соединения свинца(II), следовательно, соединения свинца(IV) являются сильными окислителями. Ионы Pb^{2+} бесцветны в кристаллах и в растворе, однако некоторые соединения свинца(II) окрашены (см. ниже). Многие соли свинца(II) очень мало растворимы в воде, среди них — белые карбонат, сульфат и ортофосфат, желтые хромат и иодид, черный сульфид.

Оксид свинца(II) PbO имеет две полиморфные модификации — глет (красный) и массикот (желтый). Т. пл. 884 °C. Образуется при окислении расплавленного свинца воздухом. Применяют для получения сурика.

Оксид свинца(II, IV) $(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4$, часто изображают упрощенной формулой Pb_3O_4 (свинцовый сурик) — оранжево-красный порошок. Образуется при нагревании PbO на воздухе до 500 °C. Сурик применяют как пигмент в художественных красках, для антикоррозионных покрытий, как компонент красок, наносимых на или под глазурь, а также для приготовления свинцового хрусталя.

Оксид свинца(IV) PbO_2 темно-коричневые кристаллы. Образуется, в частности, при зарядке свинцовых аккумуляторов на пластинах положительного полюса.

Гидроксид свинца(II) $Pb(OH)_2$ выпадает в виде белого осадка из растворов солей свинца(II) при осторожном добавлении раствора щелочи; при избытке щелочи осадок снова переходит в раствор в виде растворимого тетрагидроксоплюмбат(IV)-иона:

$$Pb^{2+} + 2\ OH^- = Pb(OH)_2$$

$$Pb(OH)_2 + 2\ OH^- = [Pb(OH)_4]^{2-}$$

Нитрат свинца(II) $Pb(NO_3)_2$ — бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Разлагается при нагревании:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

Сульфат свинца(II) $PbSO_4$ — бесцветные кристаллы. Мало растворим в воде, выпадает в осадок при растворении хорошо растворимых солей свинца(II) в жесткой воде. Аналитическое значение имеет его растворимость в растворе тартрата аммония (в противоположность сульфатам Ba, Sr и Ca).

Ацетат свинца(II) $Pb(CH_3COO)_2$, тривиальное название — свинцовый сахар из-за сладкого вкуса этой соли. Пропитанная ацетатом свинца(II) филь-

* Термином свинцевание обозначается также процесс введения тетраэтилсвинца в бензин (этилирование бензина).

тровальная бумага используется как реактивная бумага для обнаружения сероводорода (почернение вследствие образования PbS).

Хлорид свинца(II) $PbCl_2$ — бесцветные кристаллы, т. пл. 498 °С. Мало растворим в холодной воде, хорошо растворяется при нагревании.

Хлорид свинца(IV) $PbCl_4$ — светло-желтая тяжелая жидкость, распространяет в воздухе характерный запах. Разлагается со взрывом при нагревании до 105 °С:

$$PbCl_4 = PbCl_2 + Cl_2$$

Иодид свинца(II) PbI_2 — светло-желтые кристаллы, т. пл. 412 °С, мало растворим в воде. При введении PbI_2 в ацетоновый раствор KI образуется бесцветный трииодоплюмбат(II) калия $K[PbI_3]$. Пропитанная ацетоновым раствором $K[PbI_3]$ и высушенная бумага используется в качественном анализе для обнаружения воды: в присутствии воды бумага желтеет вследствие разложения $K[PbI_3]$ на PbI_2 и KI.

Тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$ — бесцветная горючая жидкость со сладковатым запахом. *Очень ядовит.* Применяют как антидетонационную присадку к бензину (этилирование бензина). Получают при взаимодействии интерметаллида Na_4Pb с монохлорэтаном:

$$Na_4Pb + 4C_2H_5Cl = Pb(C_2H_5)_4 + 4NaCl$$

Силикат свинца(II); точный состав не установлен, получают из сурика и кварцевого песка при их сплавлении. Применяют в качестве основы плавких красок по фарфору и другой керамике. Окрашивание возникает в результате взаимодействия при сплавлении основы и хромофора — соединений других металлов, обеспечивающих определенную окраску, например оксид хрома(III), карбонат кобальта(II). Краску наносят на изделие до или после его глазурирования, изделие высушивают и повторно обжигают, достигается прочное сцепление краски с керамической поверхностью.

Азид свинца(II) $Pb(N_3)_2$ и **нитрорезорцинат свинца(II)** (формулу см. в 38.7) применяют как детонаторы.

Пигменты, содержащие свинец:

свинцовый красный (сурик) — оксид свинца(II, IV) $(Pb^{II}_2Pb^{IV})O_4$;

свинцовый белый — гидроксид-карбонат свинца(II) состава $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$; по кроющей способности этот пигмент наилучший, но темнеет на воздухе (вследствие образования PbS);

хромовый желтый — хромат свинца(II) $PbCrO_4$, образуется в виде ярко-желтого осадка при смешивании растворов солей свинца(II) и хромата калия;

хромовый красный — оксид-хромат свинца(II) приблизительного состава $PbO \cdot PbCrO_4$.

15. ЭЛЕМЕНТЫ VA ГРУППЫ

15.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы и их символы: азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb, висмут Bi.

Таблица 28. Свойства элементов VA группы

	Азот N	Фосфор P	Мышьяк As	Сурьма Sb	Висмут Bi
Порядковый номер элемента	7	15	33	51	83
Относительная атомная масса	14,007	30,974	74,922	121,75 (3)	208.980
Содержание в земной коре, %	$3 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-2}$	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	$6{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Температура плавления, °C	—210	44,1 (белый)	817 (4 МПа) *	631	271
Температура кипения, °C	—196	280 (белый)	613	1380	1560
Плотность при 20 °C, г/см³	(0,96) **	1,82 (белый)	5,72	6,68	9,80
Степень окисления					
+V	← Возрастание устойчивости				
+III	Возрастание устойчивости →				
−III	← Возрастание устойчивости				
Металлический характер	Неметалл → Металл				
Гидроксиды	HNO_3 сильная кислота	H_3PO_4 слабые кислоты	H_3AsO_4	—	—
	HNO_2	H_3PO_3 слабые кислоты	H_3AsO_3	$SbO(OH)$ амфотерные гидроксиды	$Bi(OH)_3$
Водородные соединения	NH_3 аммиак	PH_3 фосфин	AsH_3 арсин	SbH_3 стибин	—

* При нормальном атмосферном давлении мышьяк сублимирует при 613 °C.
** Относится к твердому азоту при температуре плавления.

Степень окисления. Основные степени окисления элементов VA группы (+V), (+III) и (—III). Устойчивость состояний окисления (+V) и (—III) понижается, а устойчивость состояния окисления (+III) повышается с ростом порядкового номера элемента (от N к Bi). Таким образом, соединения висмута(III) более устойчивы, чем соединения висмута(V).

Свойства (табл. 28). Азот в свободном виде является неметаллом; у фосфора, мышьяка и сурьмы имеются металлические и неметаллические модификации, висмут — металл.

Гидроксиды элементов VA группы в высшей степени окисления отвечают гидроксидам с кислотными свойствами; сила кислот в водном растворе уменьшается от азотной кислоты к мышьяковой. В степени окисления (+III) элементы VA группы образуют слабые кислоты HNO_2, H_3PO_3 и H_3AsO_3 или амфотерные гидроксиды $SbO(OH)$ и $Bi(OH)_3$. По сравнению с соответствующими соединениями IVA группы данные гидроксиды более кислотные, а по сравнению с соединениями VIA группы — менее кислотные.

Устойчивость водородных соединений элементов VA группы уменьшается от азота к висмуту. При взаимодействии с кислотами аммиак NH_3 образует соли аммония, а фосфин PH_3 — соли фосфония. Атомы водорода в NH_3, PH_3, AsH_3 и SbH_3 могут замещаться на атомы активных металлов; такое замещение легче протекает у стибина SbH_3. Продуктами этих реакций являются соответствующие нитриды, фосфиды, арсениды и стибиды.

15.2. АЗОТ

Простое вещество и его строение. В свободном виде азот образует простое вещество, состоящее из двухатомных молекул N_2. Строение молекулы N_2:

$$:N:::N: \quad \text{или} \quad N\equiv N$$

(тройная связь, или 1σ- и 2π-связи)

Открытие. Азот впервые обнаружен и идентифицирован в 1772 г. (Шееле, Швеция, Д. Резерфорд, Шотландия).

Распространение в природе. В свободном виде азот является главной составной частью воздуха (78,1 % по объему). В связанном состоянии встречается в форме неорганических соединений, например селитры — натронной $NaNO_3$ и калийной KNO_3, а также аммиака (продукта гниения). В виде органических соединений азот содержится во всех организмах: белковые вещества (протеины и протеиды), нуклеиновые кислоты, конечные продукты обмена веществ — карбамид и мочевая кислота. Обнаружен азот в природных углях.

Биологическое значение. Азот — жизненно важный элемент, так как входит в состав белков и нуклеиновых кислот. Непосредственно из воздуха азот усваивают лишь некоторые бактерии, а все другие организмы способны усваивать только соединения азота. Растения извлекают азот из почвы с неорганическими веществами — нитратами и солями аммония; животные усваивают органически связанный азот при потреблении животной или растительной пищи. При гниении организмов из белковых веществ образуется, главным образом, аммиак. Конечным продуктом метаболизма азота у высших организмов является карбамид, реже (у птиц и рептилий) — мочевая кислота.

Получение. 1. Разложение при нагревании твердого нитрита аммония; получается химически чистый азот:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

2. Физический метод — фракционная конденсация и дистилляция воздуха при низких температурах.

3. Химический метод — удаление из воздуха кислорода путем связывания его раскаленным коксом (образуется воздушный газ, см. 14.3), порошком меди или железа, либо пропускание воздуха через щелочной раствор пирогаллола.

По второму и третьему методам получается «воздушный» азот («атмосферный» азот), содержащий благородные газы.

Связывание азота воздуха в промышленности. Природные запасы азотсодержащих минералов и других источников связанного азота (аммиачная вода в газификации угля, животные и растительные продукты, деготь) невелики, поэтому воздух, несмотря на его химическую инертность, служит главным и почти единственным источником азота для получения всех его важнейших соединений. Связывание азота из воздуха в промышленности проводится с помощью водорода в синтезе аммиака или с помощью карбида кальция в синтезе цианамида кальция (см. 15.7). Из атмосферы Земли, содержащей $3 \cdot 10^{15}$ т азота, ежегодно на промышленные нужды отбирается $1 \cdot 10^6$ т азота.

Свойства (см. также табл. 28). Бесцветный газ без вкуса и запаха. В отличие от жидкого кислорода азот в сжиженном состоянии бесцветен. Весьма химически инертен. При комнатной температуре реагирует только с литием, а при повышенных температурах — и с другими металлами, такими как Ca и Mg, образуя соответствующие нитриды, например:

$$6Li + N_2 \xrightarrow{20\ ^\circ C} 2Li_3N; \qquad 3Mg + N_2 \xrightarrow{t} Mg_3N_2$$

Применение. Газообразный азот хранят в стальном баллоне под давлением 15 МПа (150 атм). Его используют как газ, создающий инертную атмосферу для хранения и перевозки чувствительных к воздуху и влаге огнеопасных продуктов, при формовании полиамидных волокон и т. д.

15.3. АММИАК

Распространение в природе. Аммиак NH_3 — это главный продукт естественного гниения органических веществ.

Получение. 1. Вытеснение аммиака из аммониевых солей при нагревании с щелочами:

$$NH_4Cl + KOH = KCl + H_2O + NH_3$$

или нагревание водных растворов аммиака с последующим осушением газа натронной известью (твердая смесь $NaOH + CaO$). Способ используется в лабораторных условиях.

2. Выделение аммиака из продукта коксования углей — аммиачной воды. Этим способом получают аммиак в небольших количествах в промышленности.

3. Синтез из азота и водорода (реакция Габера — Боша):

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3; \qquad \Delta H^\circ = -92 \text{ кДж}$$

Это основной современный способ многотоннажного производства аммиака.

Производство синтетического аммиака

Историческая справка. Немецкий ученый Ф. Габер в 1905—1910 г. предложил и теоретически обосновал прямой синтез аммиака из простых веществ. В 1913 г. при участии К. Боша он осуществил процесс на пилотной установке, а в 1916 г. практически реализовал синтез аммиака в промышленных условиях.

Теоретические основы. Синтез аммиака из газообразных азота и водорода — каталитический обратимый экзотермический процесс, который протекает с уменьшением объема (из 1 объемной части N_2 и 3 объемных частей H_2 образуется 2 объемных части NH_3, см. уравнение реакции выше). В соответствии с принципом Ле Шателье повышение равновесного выхода аммиака может быть достигнуто путем увеличения давления и понижения температуры (см. 9.2). Однако скорость протекания реакции при низких температурах невелика.

Для ускорения процесса требуется поддерживать температуру выше 450 °C и реакцию проводить с использованием катализатора. Тем не менее при 500 °C и 25 МПа (250 атм) в присутствии смешанного катализатора (железо + щелочной гидроксид + + глинозем) равновесный выход аммиака достигает лишь 15 %. Проведение процесса при условии отвода образующегося аммиака из реакционной смеси и возвращения непрореагировавших N_2 и H_2 в реактор позволяет достигнуть почти полного связывания азота.

Технология. Синтез аммиака — многостадийное производство, включающее процессы получения технологической азото-водородной смеси, реакцию синтеза аммиака и его выделение. Азото-водородную смесь производят на основе синтез-газа.

1. *Производство синтез-газа.* Синтез-газ представляет собой смесь, состоящую в основном из CO и H_2 с примесью других газов. Сырьем для его получения служит твердое, жидкое или газообразное топливо.

Твердое сырье (буроугольный и каменноугольный кокс, сухой бурый уголь) подвергают твердой газификации водяным паром, кислородом и воздухом в газогенераторах. Полученную смесь N_2, H_2 и CO с примесью CO_2 очищают от серы (десульфуризация, см. ниже), затем подвергают конверсии, очистке от CO_2 и тонкой очистке.

Жидкое сырье (мазут, тяжелый остаток от прямой перегонки нефти) перерабатывают методом гидравлической газификации. В головке стального цилиндра распыляется жидкое топливо, реагирующее в пламенной зоне при 3—6 МПа (30—60 атм) и 1200—1600 °C с кислородом и водяным паром. Продукты (в основном CO и H_2) проходят сажеуловитель и специальный реактор, где удаляется примесь оксида-сульфида углерода COS в результате протекания реакции его с водяным паром:

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S$$

затем подвергаются полной очистке от серы (десульфурация, см. ниже), конверсии и тонкой очистке. Полученный газ смешивают с N_2.

Газообразное и легколетучее сырье (природный газ, метан, сжиженный газ, газы нефтеперегонки, бензин) перерабатывают методом парового риформинга. Очищенное от серы исходное сырье — газ или жидкость — поступает в реактор, нагреваемый путем сжигания природного газа или мазута; при ≈3 МПа (≈30 атм) протекает каталитическая эндотермическая реакция с водяным паром, например:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$$

или в общем виде

$$C_nH_{2n+2} + nH_2O \rightleftarrows nCO + (2n+1)H_2$$

В полученную смесь вводят N_2, подвергают ее конверсии, отмывке от CO_2 и тонкой очистке.

2. *Десульфурация* (очистка от серы). Процесс основан на переводе органических соединений серы и COS в H_2S. Это достигается двумя методами.

При мокрой десульфурации смесь газов пропускают через жидкость, которая поглощает H_2S (а при нагревании снова его выделяет). В качестве таких поглоти-

тельных жидкостей обычно применяют растворы аминосоединений, например саркозината натрия $CH_3—NH—CH_2—COONa$, реже — глубокоохлажденный метанол.

При сухой десульфурации сероводород переводится в твердую серу при действии кислорода с использованием катализатора — активного угля или в твердый сульфид с помощью оксида цинка:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

$$ZnO + H_2S = ZnS + H_2O$$

Второй способ более эффективен.

3. *Конверсия.* С помощью каталитической реакции при участии водяного пара из синтез-газа получают дополнительное количество водорода:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2; \quad \Delta H^\circ = -41 \text{ кДж}$$

При этом трудноудаляемый CO превращается в легкоотделяемый CO_2. Процесс ведут при 350—400 °C и заканчивают при 200—250 °C, чем достигается почти полная конверсия CO. Для проведения этого процесса требуется хорошая предварительная очистка газового сырья.

4. *Удаление диоксида углерода.* Газообразный CO_2 удаляют (вымывают), пропуская газовую смесь противотоком через воду, но чаще CO_2 поглощают раствором карбоната калия при 3 МПа (30 атм):

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3$$

5. *Тонкая очистка.* На этой стадии осуществляют каталитическое превращение таких контактных ядов, как монооксид углерода (его в газовой смеси остается еще 0,2—0,5 %) в инертный, не участвующий в синтезе аммиака газ — метан, процесс ведут при 3 МПа (30 атм) и 100—150 °C:

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$$

(Иногда этот процесс называют *метанированием*). Образующуюся воду удаляют вымораживанием.

6. *Введение азота.* В приготовленный по указанным выше стадиям газ вводят до получения азото-водородной смеси с мольным отношением $N_2 : H_2 = 1 : 3$.

7. *Синтез аммиака.* Азото-водородная смесь вводится в трубчатый реактор высотой 60 м, изготовленный из стали, стойкой по отношению к водороду под давлением. В реакторе имеется много слоев катализатора ($FeO + Fe_2O_3 + K_2O + Al_2O_3$). Процесс осуществляется при 25—35 МПа (250—350 атм) и 450—550 °C. Температура разогревающейся реакционной смеси поддерживается на оптимальном уровне путем ввода холодных порций азото-водородной смеси.

8. *Выделение аммиака.* Полученную смесь газов (15 % NH_3, 85 % $N_2 + H_2$) охлаждают до —10 °C, при этих условиях аммиак сжижается. Иногда вместо стадии сжижения смесь газов пропускают через воду для поглощения аммиака. Остаток (смесь N_2 и H_2) возвращается в реактор синтеза аммиака. После многократного циркулирования из остаточной смеси выделяют также аргон, используемый для специальной электросварки.

Техническое значение синтеза аммиака. Разработка теоретических и практических основ синтеза аммиака явилась началом развития химической технологии высокого давления. На основе опыта, накопленного при изучении синтеза аммиака, в 1923 г. был разработан технологический процесс синтеза метанола, в 1927 г. — гидрогенизации угля, а затем и другие технологические процессы, протекающие при высоких давлениях, например получение полиэтилена, жирных спиртов из жирных кислот или их эфиров, сорбита из глюкозы.

Свойства. Бесцветный газ со стойким характерным (аммиачным) запахом, т. пл. —77,8 °C; т. кип. —33,4 °C. Аммиак значительно легче воздуха. Сжижается при 20 °C под давлением 0,85 МПа (8,5 атм). Загорается аммиак только в атмосфере чистого кислорода или при вдувании его в пламя другого горящего газа. Смеси с воздухом в интервале от 15,5 до 27,5 % (об.) NH_3 взрывоопасны.

Очень хорошо растворим в воде с образованием гидрата аммиака (см. 15.4). При взаимодействии с кислотами дает соли аммония, например:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Известны амминокомплексы с ионами многих металлов, например сульфат тетраамминмеди(II) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.

Жидкий аммиак может выполнять роль неводного растворителя; в этом растворителе соли аммония обладают функцией кислоты, а амиды — функцией основания. Реакция нейтрализации в жидко-аммиачной среде описывается уравнением

$$\underset{\text{катион аммония}}{NH_4^+} + \underset{\text{амид-ион}}{NH_2^-} = 2NH_3$$

аналогичным уравнению реакции нейтрализации в водном растворе

$$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$$

Щелочные и щелочноземельные металлы химически растворяются в жидком аммиаке (см. 11.1).

Обнаружение: посинение влажной красной лакмусовой бумажки; образование «дыма» NH_4Cl при поднесении концентрированного раствора HCl на стеклянной палочке к отверстию сосуда с NH_3; выпадение коричневого хлопьевидного осадка при введении аммиака в реактив Несслера — щелочной раствор тетраиодомеркурата(II) калия $K_2[HgI_4]$.

Применение. Аммиак — важнейшее сырье для производства различных химических продуктов, например азотной кислоты и ее производных, в том числе удобрений, взрывчатых веществ, красителей, солей аммония, карбамида, циановодорода, акрилонитрила, аминов (метиламина и др.) и амидов (формамид, диметилформамид и др.), соды. Используется также как хладоагент в холодильных машинах, для проявления светокопировальной бумаги («синьки», см. 38.9). Жидкий аммиак — промышленный неводный растворитель.

15.4. СОЕДИНЕНИЯ АММОНИЯ

Катион аммония NH_4^+ (бесцветный) образует соли аммония, которые сильно напоминают соли калия. Соли аммония легко разлагаются при нагревании с выделением газообразного аммиака, например:

$$(NH_4)_3PO_4 = 3NH_3 + H_3PO_4$$

Аммиак выделяется и при обработке солей аммония горячим раствором щелочи:

$$3NaOH + (NH_4)_3PO_4 = Na_3PO_4 + 3NH_3 + 3H_2O$$

Все распространенные соли аммония хорошо растворяются в воде.

Аммоний в свободном виде NH_4 известен только в виде сплава со ртутью (амальгама аммония). Аммоний образуется из амальгамы натрия и солей аммония, но при комнатной температуре легко разлагается на аммиак и водород уже за несколько минут.

Водный аммиак (аммиачная вода, нашатырный спирт) образуется при растворении аммиака в воде. Растворение сопровождается образованием **гидрата аммиака** $NH_3 \cdot H_2O$ (ранее называвшегося гидроксидом аммония NH_4ON). Гидрат аммиака проявляет в водном растворе слабые основные свойства. Таким образом, при растворении аммиака в воде осуществляются следующие равновесия:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

В 1 *M* водном аммиаке при 18 °С содержится только 0,4 % ионов NH_4^+ и OH^-, т. е. 1 *M* раствор $NH_3 \cdot H_2O$ — очень разбавленный раствор NH_4OH (это означает, что ионное соединение NH_4OH в чистом виде не существует). При добавлении кислоты к раствору гидрата аммиака образуются соответствующие соли аммония:

$$2(NH_3 \cdot H_2O) + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

Водный аммиак применяют для нейтрализации кислот, для производства удобрений, как жидкая среда специальных составов по чистке медных изделий.

Хлорид аммония (нашатырь) NH_4Cl получают из аммиака и хлороводорода или из концентрированного раствора аммиака и хлороводородной кислоты. Разлагается при нагревании (термическая диссоциация) на аммиак и хлороводород, но при охлаждении смеси NH_3 и HCl снова кристаллизуется NH_4Cl. Применяют как флюс для пайки (превращает поверхностные оксиды металлов в летучие хлориды и тем самым способствует спаиванию металлов), при изготовлении сухих гальванических элементов, например элемента Лекланше, в производстве минеральных удобрений, в медицине в качестве слизерастворяющего средства.

Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$ производят в больших количествах, его применяют в минеральных удобрениях, при выработке дрожжей и для огнезащитной пропитки бумаги. Промышленное получение сульфата аммония основано на барботировании диоксида углерода через водоаммиачную смесь гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ или ангидрита $CaSO_4$; процесс складывается из реакций:

$$2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3$$
$$(NH_4)_2CO_3 + CaSO_4 = (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3$$

Оседающий карбонат кальция отфильтровывают, а раствор сульфата аммония выпаривают.

Нитрат аммония (аммонийная селитра) NH_4NO_3 получают из аммиака и азотной кислоты. При нагревании дает оксид диазота N_2O, известный под названием «веселящий газ» (см. 15.5). Применяют как компонент удобрений и взрывчатых веществ, например донарита, имеющего состав 55 % NH_4NO_3, 22 % нитроглицерина, 10 % тринитротолуола, 10 % $NaNO_3$, 1 % коллоксилина (динитрата целлюлозы), остальное — древесная мука и Fe_2O_3.

Гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 получают из смеси $NH_3 + CO_2 + H_2O$. Техническая соль всегда содержит примесь карбамината аммония NH_2COONH_4. При нагревании легко разлагается на исходные продукты его

производства, поэтому гидрокарбонат аммония необходимо хранить в закрытом сосуде. Применяют как химический разрыхлитель теста.

Свойства других солей аммония рассмотрены в разделах, посвященных соответствующим кислотам.

15.5. ОКСИДЫ АЗОТА

В оксидах азот имеет степени окисления от (+I) до (+V). Только оксиды N_2O_3 и N_2O_5 можно считать кислотными; иногда NO_2 и N_2O_4 рассматриваются как оксиды двух кислот сразу. Известные нитрозные газы состоят из NO, NO_2 и N_2O_4.

Оксид диазота (веселящий газ) N_2O — бесцветный газ с приятным, слегка сладковатым запахом, т. кип. —88,5 °С. Умеренно растворим в воде. Образуется при нагревании нитрата аммония:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

При вдыхании оксида диазота в первый момент он вызывает у человека возбуждение, а затем оказывает усыпляющее действие. В смеси с кислородом используется в медицине как наркотическое средство.

Монооксид азота NO — бесцветный газ, который на воздухе постепенно приобретает коричнево-бурую окраску (вследствие протекания реакции $2NO + O_2 = 2NO_2$). Т. кип. —152 °С. Практически не растворим в воде. Получают при взаимодействии разбавленной азотной кислоты со многими металлами, например с медью; образуется при электрическом разряде в грозовой атмосфере (молния). Монооксид азота является промежуточным продуктом технического синтеза азотной кислоты (см. 15.6).

Триоксид диазота N_2O_3 — при низких температурах темно-синяя жидкость, разлагающаяся при температуре выше 0 °С на смесь NO и NO_2. Кислотный оксид при взаимодействии с водой на холоду образует азотистую кислоту HNO_2. С щелочами в водном растворе дает соответствующие нитриты.

Диоксид азота NO_2 — красно-коричневый (бурый) газ со своеобразным запахом. Конденсируется при 21,2 °С и затвердевает при —10,2 °С (жидкость и кристаллы бесцветны). *Очень ядовит.* При длительном воздействии NO_2 (5—25 ч) появляются признаки тяжелого отравления, главным образом отек легких.

При взаимодействии диоксида азота с щелочами образуется смесь нитритов и нитратов (поэтому NO_2 — оксид двух кислот):

$$2NO_2 + 2KOH = KNO_2 + KNO_3 + H_2O$$

Диоксид азота входит в состав «нитрозных газов» — газовой смеси, выделяющейся при взаимодействии азотной кислоты (при ее разной концентрации в растворе) с металлами, при термическом разложении азотной кислоты и нитратов тяжелых металлов, при взаимодействии нитритов с сильными кислотами (см. 15.7), а также при автогенной сварке или при блестящем травлении медных и латунных изделий.

Мономерная форма диоксида азота (NO_2) всегда находится в равновесии с его бесцветным (в газообразном и жидком состояниях) димером — **тетраоксидом диазота** N_2O_4

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

При 64 °C примерно половина N_2O_4 находится в виде NO_2, при более высоких температурах содержание NO_2 еще более увеличивается (см. 3.6).

Пентаоксид диазота N_2O_5 — бесцветные взрывчатые кристаллы. Получают при обезвоживании азотной кислоты на холоду с помощью P_4O_{10}:

$$4HNO_3 + P_4O_{10} = 2N_2O_5 + 4HPO_3$$

N_2O_5 — кислотный оксид, бурно реагирует с водой, образуя азотную кислоту HNO_3.

15.6. АЗОТНАЯ КИСЛОТА И НИТРАТЫ

Азотная кислота

Формула: HNO_3 (иногда удобнее писать $HO—NO_2$); в водном растворе полностью переходит в ионы H_3O^+ и NO_3^-.

Получение. 1. Каталитическое окисление аммиака (способ Оствальда, используемый в промышленности с 1915 г.). В основе способа лежат следующие реакции:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightleftarrows 4NO + 6H_2O; \qquad \Delta H^\circ = -904 \text{ кДж} \qquad (1)$$

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2 \qquad (2)$$

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3 \qquad (3)$$

Смесь аммиака с воздухом очень быстро пропускают через катализатор — нагретую сетку из платины и родия (2000 отверстий на 1 $см^2$); продолжительность контакта реакционной смеси с катализатором 0,0002 с.

При 800 °C протекает реакция (1). После охлаждения образовавшийся оксид NO переводится избытком кислорода в диоксид азота NO_2, реакция (2), из которого при 0,5—1,0 МПа (5—10 атм) в поглотительных башнях при контакте с водой (или с разбавленной азотной кислотой) получают конечный продукт — концентрированную (60 %-ую) азотную кислоту, реакция (3).

Образование азотной кислоты в этом процессе можно отобразить следующими последовательно-параллельными стадиями:

$$3NO_2 + H_2O \xrightarrow{t} 2HNO_3 + NO$$

$$2NO + O_2 \xrightarrow{20\ ^\circ C} 2NO_2 \quad \text{и т. д.}$$

2. Нагревание нитрата натрия с азотной кислотой:

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

Старый промышленный способ, в качестве сырья используется натронная селитра.

Свойства. Безводная (100 %-ая) азотная кислота представляет собой бесцветную сильно пахнущую жидкость, т. кип. 86 °C (экстраполированное значение). При хранении на свету кислота постепенно окрашивается в красно-коричневый (бурый) цвет вследствие разложения с образованием высших оксидов азота (в том числе окрашенного NO_2). Выпускаемая промышленностью (60—68 %-ая) кислота кипит при $\approx$122 °C (азеотропная смесь с водой).

Концентрированная азотная кислота, содержащая значительные количества молекул HNO_3, действует как сильный окислитель, но по мере разбавления ее водой, образующейся при реакции, окислительная активность кислоты снижается. Продуктом восстановления азотной кислоты являются нитрозные газы. В концентрированной азотной кислоте легко окисляются солома, древесина, фосфор и многие металлы, в том числе такие как медь, ртуть и серебро, например:

$$Cu + 4HNO_3\ (\text{конц.}) = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$3Cu + 8HNO_3(\text{разб.}) = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Азотная кислота не взаимодействует с золотом и платиной, которые могут быть переведены в раствор только при обработке *царской водкой* — смесью концентрированных растворов HCl и HNO_3 в объемном отношении 3 : 1 (см. 20.6 и 27.9). Некоторые металлы не реагируют с азотной кислотой из-за их *пассивирования* — образования устойчивой оксидной пленки. Так, алюминий и железо устойчивы к действию холодного раствора HNO_3, а хром — также к действию горячего раствора кислоты. В сильно разбавленной азотной кислоте уже нет молекул (существуют только ионы H_3O^+ и NO_3^-), поэтому такая HNO_3 уже не переводит в раствор медь и другие благородные металлы.

Концентрированная азотная кислота действует на углеводороды, особенно ароматические, и образует либо нитросоединения (содержат нитрогруппу $—NO_2$), либо сложные эфиры — нитраты (содержат нитратную группу $—ONO_2$). Обычно для нитрования углеводородов используется нитрующая смесь — концентрированные HNO_3 и H_2SO_4. Окрашивание белковых тел, в частности кожи, в желтый цвет при их контакте с концентрированной азотной кислотой — ксантопротеиновая реакция — также является процессом нитрования.

Обнаружение. 1. При нейтрализации азотной кислотой органического основания — нитрона — выпадает белый осадок. 2. Раствор, содержащий ионы NO_3^- и Fe^{2+}, наливают на слой концентрированной H_2SO_4; в месте соприкосновения жидкостей образуется бурое кольцо, указывающее на образование комплекса $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$ — катиона пентаакванитрозилийжелеза(I).

Применение. Азотная кислота — один из основных продуктов многотоннажной химической промышленности. Приблизительно 75 % HNO_3, получаемой в промышленности, используется для производства удобрений, 15 % — для производства взрывчатых веществ и 10 % — для других целей. Основные химические продукты, производимые с использованием азотной кислоты, пути их получения и области применения показаны на схеме.



Нитраты

Соли и эфиры азотной кислоты (см. 32.6) называются нитратами.

Тривиальные названия некоторых нитратов:

KNO_3 — калийная (индийская) селитра
$NaNO_3$ — натронная (чилийская) селитра
NH_4NO_3 — аммонийная селитра
$Ca(NO_3)_2$ — известковая (норвежская) селитра
$Ba(NO_3)_2$ — баритовая селитра
$AgNO_3$ — адский камень (ляпис)

Нитраты всех металлов хорошо растворимы в воде. При нагревании нитраты разлагаются, продукты разложения зависят от природы нитрата:

а) нитраты щелочных металлов дают нитрит и кислород:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

б) нитраты остальных металлов дают оксид металла (или металл в свободном виде, если оксид термически неустойчив), диоксид азота и кислород:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$
$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

в) нитрат аммония дает оксид диазота и воду (см. 15.5).

15.7. ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

Азотистая кислота HNO_2 устойчива только в разбавленном водном растворе, при его концентрировании HNO_2 распадается на H_2O, NO и NO_2. Соли азотистой кислоты — **нитриты** — ядовиты. Хорошо растворимы в воде. При взаимодействии с сильными кислотами образуют бурые нитрозные газы, например:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + NO + NO_2$$

(о нитрите натрия см. 11.4).

Азидоводород HN_3 (строение молекулы $H{-}N{=}N{\equiv}N$) — бесцветная жидкость с резким запахом, ядовитая и взрывоопасная, т. кип. 35,7 °С. Растворим в воде, раствор проявляет слабые кислотные свойства, поэтому водный раствор называется **азидоводородной кислотой.** Соли — **азиды,** например **азид свинца(II)** $Pb(N_3)_2$, который используется как детонатор взрывчатых веществ. О получении **азида натрия** NaN_3 см. 11.4.

Гидразин $N_2H_4(H_2N{-}NH_2)$ — бесцветная жидкость со слабым аминоподобным запахом. В водном растворе образует **гидрат гидразина** $N_2H_4 \cdot H_2O$, имеющий свойства слабого основания. Подобно аммиаку, гидразин при обработке кислотами образует соли гидразиния, например N_2H_5Cl — **хлорид гидразиния** (1+), $N_2H_6SO_4$ — **сульфат гидразиния** (2+). Сам гидразин и его метилпроизводные, особенно **N,N-диметилгидразин** $H_2N{-}N(CH_3)_2$, применяются в качестве эффективных ракетных топлив.

Гидроксиламин NH_2OH — бесцветные гигроскопичные кристаллы в форме пластинок. При нагревании взрывается. Более устойчивы, чем сам гидроксиламин, соли гидроксиламмония, например **хлорид гидроксиламмония** $(NH_3OH)Cl$.

Нитрид трихлора Cl_3N — темно-желтое, весьма взрывчатое, маслообразное вещество. **Нитрид трииода** известен только в виде сольвата $I_3N \cdot nNH_3$; выпадает в виде серо-черного осадка при смешивании иода и концентрированного раствора аммиака; в сухом состоянии сольват взрывается от малейшего прикосновения.

Цианамид кальция $CaCN_2$ — производное цианамида NH_2CN, имеющего строение

$$\begin{matrix} H \diagdown & \\ & N{-}C{\equiv}N \\ H \diagup & \end{matrix}$$

В промышленности получают по реакции карбида кальция с азотом при 900 °С:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

Представляет собой серый порошок со слабым запахом аммиака и ацетилена. Смесь $CaCN_2 + C$ применяется в качестве гербицида и минерального удобрения, а также для получения **дициандиамида** $HN = C(NH_2)-NH-CN$, который, в свою очередь, является сырьем для производства аминопластов и древесных клеев.

Азотные удобрения. Содержат азот в качестве основного питательного элемента. Основные виды азотных удобрений:

жидкий аммиак NH_3
карбамид $CO(NH_2)_2$
сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$
смесь сульфата аммония с аммонийной селитрой $(NH_4)_2SO_4 + NH_4NO_3$
смесь аммонийной селитры с известняком NH_4NO_3 (≈ 60 %) $+ CaCO_3$ (20—35 %)

Растения усваивают азот только в форме нитрат-ионов NO_3^-; аммиак, соли аммония и карбамид переводятся почвенными бактериями также в ионы NO_3^-.

Для обогащения почвы азотом проводят сидерацию — выращивание бобовых культур (люцерны, чечевицы, гороха) и запахивание зеленой массы растений в почву. Клубеньковые бактерии на корнях бобовых ассимилируют азот.

Растения извлекают неорганические питательные вещества из почвы. Если запас таких питательных веществ в почве не поддерживается путем естественного гниения растительных остатков, то урожайность культурных растений снижается. Недостаток в почве питательных веществ восполняют введением удобрений, причем недостаточно вводить в почву только органические удобрения (навоз и др.), необходима подкормка растений минеральными удобрениями.

Как установил еще в 1840 г. немецкий ученый Ю. Либих, растения обязательно нуждаются в присутствии в почве больших количеств соединений десяти элементов — C, O, H, N, P, S, K, Ca, Mg и Fe. Жизненно важными для растений являются также следующие микроэлементы — B, Mn, Cu, Mo, Zn и Co. Все минеральные удобрения делятся на азотные, калийные и фосфорные. В значительных количествах используются смешанные (азотно-калийно-фосфорные) и комплексные (органо-минеральные) удобрения. Органические удобрения снабжают почву дополнительным количеством гумусообразующих веществ.

15.8. ФОСФОР

Открытие. Фосфор P открыт в 1669 г. (Бранд, Германия) в результате алхимических поисков философского камня (в частности, обнаружен в остатках мочи после ее выпаривания).

Распространение в природе. Встречается только в химически связанном виде в организмах и минералах. В живых организмах фосфор содержится в форме фосфолипидов (например, лецитин в нервном и мозговом веществе), фосфопротеидов (ферменты), различных эфиров ортофосфорной кислоты и ортофосфата кальция (в костях и зубах). Экскременты птиц образуют природное фосфорсодержащее вещество — гуано.

Минералы:
фосфорит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$
апатит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(Cl, OH, F)_2$
монацит $CePO_4$

Фосфаты содержатся также в некоторых рудах железа.

Физиологическое действие. Фосфор — жизненно важный элемент для всех организмов.

Таблица 29. Свойства аллотропных модификаций фосфора

	Белый фосфор	Красный фосфор	Черный фосфор
Окраска	Белая	От красной до фиолетовой	Серо-черная
Запах	Чесночный	Не имеет	Не имеет
По степени твердости	Воскообразный	Твердый	Относительно мягкий
Характер модификации	Неметаллические		Металлический
Температура плавления, °C	44 °C	Плавятся только под избыточным давлением; выше 280 °C переходят в пар белого фосфора	
Температура возгонки, °C	≈ 60	Выше 400	Выше 400
Плотность при 20 °C, г/см³	1,82	2,36	2,70
Растворимость	Мало в H_2O, хорошо в CS_2	Нерастворимые	
Реакционная способность	Высокая	Низкая	Средняя
Люминесценция	Есть	Нет	Нет

Свойства (см. также табл. 28). Известно несколько аллотропных модификаций фосфора, среди которых наиболее распространенные белый, красный и черный фосфор. Их свойства представлены в табл. 29.

Между модификациями фосфора осуществляются следующие переходы:

а) белый фосфор → красный фосфор; процесс протекает медленно при комнатной температуре, ускоряется при нагревании в закрытом сосуде при 330 °C;

б) красный фосфор → белый фосфор; выше 280 °C красный фосфор перегоняется при нормальном атмосферном давлении и конденсируется в виде белого фосфора;

в) белый фосфор → черный фосфор; переход протекает при ударном прессовании под давлением 10 000 МПа (100 000 атм) или при нормальном атмосферном давлении и 380 °C на катализаторе (мелкодисперсная ртуть).

Белый фосфор получают из фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$ (фосфорита) при нагревании с песком (SiO_2) и коксом (C):

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 2P + 5CO$$

Газообразную смесь (фосфор и монооксид углерода) пропускают через воду, при этом белый фосфор конденсируется.

Белый фосфор состоит из молекул P_4. В темноте на воздухе он обнаруживает зеленоватое свечение (люминесценция), сопровождающееся выделением теплоты; это явление обусловлено медленным окислением до P_4O_6, причем выделяющаяся теплота может расплавить фосфор и привести к его воспламенению (поэтому белый фосфор хранят под водой). При горении фосфора образуется белый дым — мелкие частички декаоксида тетрафосфора P_4O_{10}. Горящий фосфор нельзя гасить водой, его следует засыпать песком,

В растворе щелочи диспропорционирует, образуя соединения фосфора(+I) и фосфора(—III):

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O = 3K(PH_2O_2) + PH_3$$

Белый фосфор применяют для получения других его аллотропных модификаций, фосфорных кислот и фосфатов, как боевое зажигательное вещество.

Белый фосфор *чрезвычайно ядовит*, смертельная доза составляет 50—500 мг, он может попадать в организм через органы дыхания и пищеварения, всасывается через кожу (в местах ее повреждения). Хроническое отравление фосфором проявляется в поражении костей и исхудании.

Красный фосфор более устойчив и менее реакционноспособен, чем белый фосфор. Красный фосфор не ядовит, однако поступающие в продажу образцы часто содержат ощутимые количества белого фосфора, что следует учитывать при работе с товарными образцами фосфора. Применяют при изготовлении спичек и как наполнитель (пары) в лампах накаливания.

Рабочая поверхность (намазка) спичечного коробка содержит смесь красного фосфора, сульфида сурьмы(III) Sb_2S_3 и стекольного порошка, которая закреплена на связующем — декстриновом клее; в состав спичечной головки входят хлорат калия $KClO_3$, сера и др. При быстром проведении головкой спички по рабочей поверхности коробка хлорат калия окисляет фосфор, что сопровождается воспламенением серы, а затем и древесной основы спички. В состав головки универсальных (ветровых, охотничьих) спичек входит P_4S_3, такие спички не гаснут на ветру.

Черный фосфор имеет, как и графит, слоистую решетку; проводит электрический ток. Не ядовит.

15.9. ФОСФОРНЫЕ КИСЛОТЫ И ФОСФАТЫ

Оксид фосфора(V) P_2O_5 (точнее, P_4O_{10}) — кислотный оксид, которому соответствуют фосфорные кислоты. Белое гигроскопичное порошкообразное (при полном отсутствии влаги) вещество. Возгоняется при 359 °С. Взаимодействует с водой с образованием фосфорных кислот. Применяют в качестве эффективного водопоглощающего средства (в эксикаторах и т. п.).

В зависимости от количества воды, реагирующей с оксидом фосфора, образуются следующие фосфорные кислоты:

метафосфорная кислота

$$P_4O_{10} + 2H_2O = 4HPO_3 \quad [\text{точнее, } (HPO_3)_n]$$

дифосфорная кислота (ранее применяемое название — пирофосфорная кислота)

$$P_4O_{10} + 4H_2O = 2H_4P_2O_7$$

ортофосфорная кислота (или просто фосфорная кислота)

$$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$$

Известны соли всех этих кислот: мета-, ди- и ортофосфаты (часто просто фосфаты).

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 — бесцветные кристаллы; с небольшим количеством воды образует сиропообразный, неядовитый раствор с сильным кислым вкусом.

Способ обнаружения ортофосфорной кислоты заключается в добавлении раствора кислоты (или ортофосфата какого-либо металла) в сильно подкисленный азотной кислотой раствор молибдата аммония при нагревании — выпадает желтый порошкообразный осадок молибдофосфата аммония (см. 25.4).

Ортофосфорную кислоту применяют для получения ортофосфатов, для фосфатирования железа и цинка, в приготовлении электролитических и химических полировальных смесей для металлов (вместе с серной и хромовой кислотами), в технологии безалкогольных напитков, для производства катализаторов и лекарственных средств.

Ортофосфаты образуются при ступенчатой нейтрализации ортофосфорной кислоты. Поскольку эта кислота трехосновная, она образует три ряда солей: средние и два типа кислых солей, например:

NaH_2PO_4 — дигидроортофосфат натрия
Na_2HPO_4 — гидроортофосфат натрия
Na_3PO_4 — ортофосфат натрия
$Ca(H_2PO_4)_2$ — дигидроортофосфат кальция (растворим в воде)
$CaHPO_4$ — гидроортофосфат кальция (не растворим в воде, растворяется в растворе лимонной кислоты)
$Ca_3(PO_4)_2$ — ортофосфат кальция (не растворим в воде и в растворе лимонной кислоты)

Хорошо растворимы в воде следующие ортофосфаты:

средние ортофосфаты щелочных элементов (кроме лития, а также аммония); моногидроортофосфаты щелочных элементов; дигидроортофосфаты щелочных и некоторых (особенно двухвалентных) тяжелых металлов. Все остальные ортофосфаты в воде практически нерастворимы.

Применение ортофосфатов весьма разнообразно. Их используют как минеральные удобрения (см. 15.10), в качестве умягчителей воды (Na_3PO_4) и огнестойкой пропитки [соль $(NH_4)_2HPO_4$], для изготовления фармацевтических и косметических препаратов, как составную часть питательной среды для дрожжей и в сыроварении (предохраняют от отделения сыворотки и жира), для процесса фосфатирования (см. ниже).

Дифосфаты получаются при нагревании моногидроортофосфатов, например:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$

Конденсированные фосфаты в качестве анионов содержат цепи и циклы типа

$$\begin{array}{c} \quad\;\; O \qquad\; O \\ \quad\;\; \| \qquad\;\; \| \\ \cdots - P - O - P - O - \cdots \\ \quad\;\; \| \qquad\;\; \| \\ \quad\;\; O \qquad\; O \end{array}$$

Метафосфаты, точная формула которых $M^I_n(PO_3)_n$ ($n = 3$, 4 и более), состоят из низкомолекулярных циклов, например триметафосфат натрия $Na_3P_3O_9$. Полифосфаты с той же формулой $M^I_n(PO_3)_n$ содержат средне- и высокомолекулярные цепи; так называемые **ультрафосфаты** имеют пространственное сеточное строение.

Высокомолекулярный **полифосфат натрия** образуется в форме растворимой в воде соли Грэма (наряду с незначительными количествами мета- и

ультрафосфатов) при отщеплении воды от дигидроортофосфата натрия при его плавлении. Соль Грэма (ранее называвшаяся гексаметафосфатом натрия) имеет строение:

$$(NaPO_3)_n \cdot Na_2O = Na^+O^-{-}\underset{\underset{Na^+}{O^-}}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}{-}O{-}\underset{\underset{Na^+}{O^-}}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}{-}O{-}\underset{\underset{Na^+}{O^-}}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}{-}\cdots{-}O{-}\underset{\underset{Na^+}{O^-}}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}{-}O^-Na^+$$

Соль Грэма используется как умягчающее воду средство: эта соль ведет себя как ионообменник и связывает ионы Ca^{2+} и Mg^{2+}, удаляя их из раствора (аналогичным свойством обладают среднемолекулярные полифосфаты, например триполифосфат пентанатрия $Na_5P_3O_{10}$. Кроме того, эта соль проявляет хорошее моющее действие.

О составе и свойствах сложных эфиров ортофосфорной кислоты см. 34.1.

Фосфатирование — создание на поверхности металла (железа, цинка, алюминия) слоя фосфата, который предохраняет металл от коррозии и от слипания листов металла друг с другом (фосфатный лак). Фосфатирование поверхности металла достигается помещением изделия в горячий раствор дигидроортофосфатов цинка(II) $Zn(H_2PO_4)_2$ и марганца(II) $Mn(H_2PO_4)_2$, содержащий свободную фосфорную кислоту и иногда катализирующие добавки.

15.10. ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА

Кроме фосфорных кислот, указанных в разд. 15.9, известны также следующие фосфорсодержащие кислоты:

фосфористая кислота H_3PO_3, или $H_2(PHO_3)$ и **фосфорноватистая кислота** (или гипофосфористая кислота) H_3PO_2, или $H(PH_2O_2)$. Эти соединения проявляют в водном растворе кислотные свойства, причем первая кислота — двухосновная, а вторая — одноосновная.

Указанные кислоты образуют соответственно следующие соли:

фосфиты $M^I_2HPO_3$ и гипофосфиты $M^IH_2PO_2$.

Гипофосфит натрия $Na(PH_2O_2)$ кристаллизуется с одной молекулой воды; образуется при кипячении суспензии белого фосфора в растворе гидроксида натрия. Эту соль применяют при химическом (бестоковом) кобальтировании и никелировании (см. 27.7).

Фосфин PH_3 — бесцветный газ с рыбно-чесночным запахом, т. кип. —87,7 °С. *Очень ядовит.*
Образуется (в чистом виде) при гидролизе фосфидов, например:

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

Дифосфан P_2H_4 — бесцветная жидкость, т. кип. 51,7 °С. Самовоспламеняется на воздухе и вызывает самовоспламенение фосфина PH_3 (при получении PH_3 путем кипячения суспензии белого фосфора в растворе щелочи P_2H_4 образуется как примесь).

Трихлорид фосфора PCl_3 — бесцветная, пахнущая во влажном воздухе жидкость, т. кип. 74,5 °С. При гидролизе образует фосфористую кислоту:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_2(PHO_3) + 3HCl$$

Пентахлорид фосфора PCl_5 — белое твердое вещество. При недостатке воды пентахлорид фосфора образует **оксид-трихлорид фосфора** PCl_3O (часто с примесью метафосфорной кислоты):

$$PCl_5 + H_2O = PCl_3O + 2HCl$$

а при избытке воды — ортофосфорную кислоту:

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$$

Фосфорные удобрения. Содержат фосфор в качестве основного питательного элемента. Фосфоритные и апатитные руды вскрывают сухим или мокрым способом, при этом фосфор переводится в такие формы, которые легко усваиваются растениями из почвы.

Простой суперфосфат (16—20 % P_2O_5; содержание фосфора в удобрениях по традиции пересчитывается на содержание оксида P_2O_5) получается при вскрытии руды [фосфорита $Ca_3(PO_4)_2$] с помощью 60 %-ой серной кислоты. Содержит $\approx$35 % $Ca(H_2PO_4)_2$, 50 % $CaSO_4$, 8 % H_3PO_4 и 7 % других веществ. Упрощенное уравнение реакции, протекающей при обработке фосфорита серной кислотой *:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

Двойной суперфосфат (46—49 % P_2O_5) получается при вскрытии руды с помощью 40 %-ой ортофосфорной кислоты. Содержит $Ca(H_2PO_4)_2$, немного $CaHPO_4$ и в отличие от простого суперфосфата совсем не имеет балластного $CaSO_4$. Упрощенное уравнение реакции, протекающей при обработке фосфорита фосфорной кислотой *:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$$

Магниевый плавленый фосфат (20 % P_2O_5) получается сплавлением руды с кизеритом $MgSO_4 \cdot H_2O$ и песком SiO_2. Содержит ортофосфаты кальция, а также $Mg_3(PO_4)_2$ и $CaSO_4$.

Щелочной плавленый фосфат (25 % P_2O_5) получается при прокаливании (1100—1200 °C) руды с содой Na_2CO_3 и песком SiO_2. Содержит в качестве ценного компонента ортофосфат кальция-натрия $NaCaPO_4$. Упрощенное уравнение реакции, протекающей при обработке руды:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 2Na_2CO_3 + SiO_2 = 4NaCaPO_4 + Ca_2SiO_4 + 2CO_2$$

Мартеновский фосфатшлак — мелкоразмолотые отходы (шлак) мартеновского способа передела богатых фосфором чугунов в сталь (см. 27.4).

Смешанные удобрения, азотно-фосфорно-калийные удобрения, содержат основные питательные элементы в массовом отношении N : P : K = 1 : 0,85 : 1,7. Для получения смешанных удобрений фосфоритно-апатитную руду обрабатывают последовательно азотной кислотой и сульфатом аммония (осадок $CaSO_4$ отфильтровывают), затем раствор нейтрализуют водным аммиаком и к смеси добавляют KCl или K_2SO_4; твердое удобрение получают совместной кристаллизацией и гранулированием.

---

* Если исходным сырьем служит фторапатит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$, то образуется фтороводород HF, который с песком (SiO_2) выделяет летучий тетрафторид кремния SiF_4.

15.11. МЫШЬЯК И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Открытие. Мышьяк As известен в виде соединений (реальгар As_4S_4 и аурипигмент As_2S_3) с древних времен; свободный мышьяк впервые описан в 1250 г. (алхимик Альберт Магнус Великий).

Распространение в природе. Мышьяк очень редко встречается в самородном виде. В основном содержится в сульфидных рудах, сопутствуя многим металлам, поэтому выделяемые из сульфидных руд металлы (цинк, свинец, висмут) всегда имеют примесь мышьяка.

Минералы:
арсенопирит (миспикель; мышьяковый колчедан) FeAsS
реальгар (красный) As_4S_4
аурипигмент (желтый) As_2S_3
никелин (красный никелевый колчедан) NiAs

Получение. Нагревание без доступа воздуха арсенопирита:

$$FeAsS = FeS + As$$

Мышьяк возгоняется, а затем в приемнике конденсируется.

Свойства. Существуют три основные аллотропные модификации мышьяка — желтая, серая и черная.

Желтый мышьяк — пластинчатые кристаллы, мягкие, как воск. Очень неустойчив. По физическим свойствам — неметаллическое вещество. Растворим в сероуглероде. Образуется при резком охлаждении пара; при слабом нагревании или действии света желтая модификация переходит в серую.

Серый мышьяк (см. также табл. 28) — хрупкие кристаллы, серо-стального цвета с металлическим блеском. По физическим свойствам — металл. При нагревании на воздухе сгорает с образованием белого дыма — оксида мышьяка(III); при горении распространяется характерный чесночный запах.

Черный мышьяк — стекловидное аморфное вещество, очень твердое и хрупкое. По физическим свойствам — неметалл. «Мышьяковое зеркало» (см. ниже) — это черный мышьяк.

При высокой температуре мышьяк реагирует со многими неметаллами (хлор, сера и др.); сплавляется с тяжелыми металлами, при этом часто образует с ними химические соединения — арсениды, например Na_3As, Zn_3As_2, GaAs, Cu_3As_2.

Соединения мышьяка. Оксид мышьяка(III), или триоксид димышьяка (белый мышьяк), As_2O_3 — белый порошок, иногда белая, стекло- или фарфороподобная масса, т. пл. 310 °С. Умеренно растворим в воде. *Очень ядовит*, смертельная доза составляет 0,1 г. Применяют для получения других соединений мышьяка, в частности веществ, используемых как гербициды и лекарственные средства, в гальванотехнике как глянцующая добавка в электролитах для латунирования, в стоматологии.

Ортомышьяковистая кислота (мышьяковистая кислота) H_3AsO_3 получается при растворении в воде оксида мышьяка(III); ее соли — **ортоарсениты**, например NaH_2AsO_3, Na_2HAsO_3, Ag_3AsO_3. Эти соединения образуются также при действии на мышьяк разбавленной азотной кислоты, концентрированной серной кислоты и кипящего раствора щелочи, например:

$$2As + 3H_2SO_4\,(конц.) = 2H_3AsO_3 + 3SO_2$$
$$2As + 6KOH = 2K_3AsO_3 + 3H_2$$

Известны **метамышьяковистая кислота** $HAsO_2$ и ее соли — **метаарсениты**, например $KAsO_2$, $Pb(AsO_2)_2$.

Мышьяковая кислота H_3AsO_4 образуется при окислении мышьяка концентрированной азотной кислотой:

$$As + 5HNO_3(\text{конц.}) = H_3AsO_4 + 5NO_2 + H_2O$$

Соли этой кислоты — **арсенаты**, например арсенат кальция $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 3H_2O$, широко используемый как составная часть многих средств защиты растений.

Сульфиды мышьяка As_2S_3 и As_2S_5, практически не растворимы в воде, выпадают из кислых растворов оксидов мышьяка при пропускании через них сероводорода в виде интенсивно-желтых осадков; эти осадки химически растворяются при добавлении сульфида аммония с образованием тиоарсенитов (Na_3AsS_3) и тиоарсенатов (Na_3AsS_4).

Гидрид мышьяка(III) (арсин, мышьяковистый водород) AsH_3 — бесцветный горючий газ с неприятным чесночным запахом; *очень ядовит.*

Обнаружение. Качественным методом определения соединений мышьяка является проба Марша. Образец обрабатывают цинком и хлороводородной кислотой (которые сами не должны содержать мышьяка или сурьмы) и образующуюся газовую смесь арсина и избытка водорода пропускают через нагретую кварцевую трубку. Арсин разлагается ($2AsH_3 = 2As + 3H_2$), и мышьяк образует на внутренней поверхности холодной части трубки коричнево-черный блестящий налет — «мышьяковое зеркало»; этот налет разрушается при смачивании раствором гипохлорита натрия.

15.12. СУРЬМА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Открытие. Сурьма Sb известна в виде соединений (Sb_2S_3) с глубокой древности; получение сурьмы в свободном виде описано в XV в. (монах-алхимик Василий Валентин).

Распространение в природе. Сурьма находится почти всегда в связанном виде, чаще всего входит в состав свинцовых, медных и серебряных руд.

Минералы:
стибнит (антимонит, сурьмяный блеск) Sb_2S_3
валентинит (белая сурьмяная руда, сурьмяный цвет) Sb_2O_3

Получение. Сплавление сульфида сурьмы(III) с порошком железа:

$$Sb_2S_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeS$$

Свойства. Известны три основные аллотропные модификации сурьмы — металлическая, черная и взрывчатая. **Металлическая сурьма** (серая сурьма) — наиболее устойчивая модификация (см. также табл. 28), представляет собой серебристо-белый хрупкий металл с сильным блеском, устойчивый на воздухе.

Черная сурьма образуется при резком охлаждении пара. Эта модификация аморфна, очень реакционноспособна, при нагревании переходит в металлическую сурьму.

Взрывчатая сурьма получается только электролитическим путем. Представляет собой стекловидно-аморфное вещество, которое при трении (твердым предметом) переходит в металлическую сурьму; этот переход сопровож-

дается сильным разогреванием и распылением («взрывом»). Известная из литературы так называемая **желтая сурьма** не является особой модификацией, а представляет собой неустойчивый, высокомолекулярный продукт, содержащий водород.

При сильном нагревании сурьма сгорает до оксида сурьмы(III) Sb_2O_3. В порошкообразном виде со вспышкой реагирует с хлором. Не взаимодействует с хлороводородной и серной кислотами, с азотной кислотой образует нерастворимые гидраты оксидов сурьмы(III) и сурьмы(V).

Применение. Сурьма — составная часть электродов для измерения pH; компонент многих сплавов, например свинцовых (обычно сурьма повышает твердость основных металлов в сплавах), легирующая добавка для полупроводников. Основные ее сплавы: гартблей, типографский сплав (гарт), баббиты.

Соединения сурьмы(III). Гидрид сурьмы(III) (стибин, сурьмянистый водород) SbH_3 по свойствам и токсичности аналогичен арсину AsH_3. Оксид сурьмы(III) Sb_2O_3 — белый порошок, желтеющий при нагревании, т. пл. 656 °C; проявляет амфотерное поведение. **Гидроксид сурьмы(III)** (метагидроксид сурьмы) $SbO(OH)$ обладает амфотерными свойствами: в растворах щелочей образует **гексагидроксостибаты(III)**, например $Na_3[Sb(OH)_6]$, а с кислотами дает **соли сурьмы(III)**, например $Sb_2(SO_4)_3$ и $Sb(NO_3)_3$. Последние в нейтральном водном растворе (при избытке воды) гидролизуются с выпадением в осадок основных солей (ранее называвшихся солями антимонила), например $Sb(SO_4)O$, $Sb(NO_3)O$ и $Sb_2(NO_3)O_2(OH)$. Прозрачный водный раствор, содержащий соединения сурьмы(III), можно получить только в сильнокислотной среде (для подавления гидролиза).

Хлорид сурьмы(III) (сурьмяное масло) $SbCl_3$ — бесцветная мягкая (как сливочное масло) масса, дымящая на воздухе вследствие протекания гидролиза:

$$SbCl_3 + H_2O = Sb(Cl)O + 2HCl$$

Образующийся **оксид-хлорид сурьмы** $Sb(Cl)O$ ранее назывался хлористым антимонилом.

Калия-сурьмы тартрат (так называемый «рвотный камень») $K_2[Sb_2(C_4H_2O_6)_2]\cdot 3H_2O$ широко применяется в медицине. **Сульфид сурьмы(III)** Sb_2S_3 выпадает из водных растворов, содержащих растворимые соединения сурьмы(III), при пропускании сероводорода в виде оранжево-красного осадка, природная модификация Sb_2S_3 (минерал стибнит) имеет серую окраску. Растворяется в растворе сульфида аммония с образованием **тритиостибата(III) аммония** $(NH_4)_3[SbS_3]$.

Соединения сурьмы(V). Оксид сурьмы(V) Sb_2O_5 — малоустойчивое соединение желтого цвета, разлагающееся при нагревании на Sb_2O_3 и O_2. Из водного раствора вместо гидроксида сурьмы(V) выпадает в виде геля полигидрат $Sb_2O_5\cdot nH_2O$; в водном растворе ему соответствует слабая гексагидроксосурьмяная кислота $HSb(OH)_6$. Она образует соли — антимонаты(V), например мало растворимый в воде **антимонат(V) натрия** $Na[Sb(OH)_6]$. Пигменту «неаполитанский желтый», применяемому для окраски керамических изделий и для приготовления художественных красок, можно приписать условный состав $Pb(SbO_3)_2$. **Сульфид сурьмы(V)** (золотистая сера) Sb_2S_5 —

оранжево-красный порошок, выпадает из кислых растворов, содержащих соединения сурьмы(V), при пропускании сероводорода. Химически растворяется в растворах сульфидов щелочных элементов и аммония с образованием тиоантимонатов(V), например так называемой соли Шлиппе состава $Na_3[SbS_4]\cdot 9H_2O$, которая применяется для окрашивания латунных изделий в темно-коричневый цвет.

Обнаружение. Проба Марша, которая выполняется аналогично методике обнаружения мышьяка (см. 15.11); в отличие от «мышьякового зеркала» «сурьмяное зеркало» (металлическая сурьма) не смывается раствором гипохлорита натрия.

15.13. ВИСМУТ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Открытие. Висмут Bi впервые упоминается как металл, похожий на олово, в алхимических рукописях XV в. (монах Василий Валентин).

Распространение в природе. Висмут — очень редкий элемент. В основном находится в связанном виде, содержится в незначительных количествах в рудах свинца (сырой свинец всегда содержит примесь висмута).

М и н е р а л ы:
висмутин (бисмутинит, висмутовый блеск) Bi_2S_3
бисмит (висмутовая охра) Bi_2O_3

Получение. Из оксидной руды висмут восстанавливают углем, а из сульфидной руды — железом при сплавлении:

$$Bi_2O_3 + 3C = 2Bi + 3CO$$
$$Bi_2S_3 + 3Fe = 2Bi + 3FeS$$

Очистку висмута проводят методом электролитического рафинирования с использованием в качестве электролита смесей $BiCl_3$ и HCl.

Висмут способен вытесняться цинком из растворов в полном соответствии с электрохимическим рядом напряжений металлов; оксид висмута(III) Bi_2O_3 легко восстанавливается до металла в токе водорода H_2.

Свойства (см. также табл. 28) — белый с красным оттенком, хрупкий, блестящий металл. Обладает наименьшей для металлов диамагнитностью (магнитной восприимчивостью). Благороднее, чем водород, поэтому не вытесняет H_2 из разбавленных растворов кислот (хлороводородной, серной). Висмут можно перевести в раствор только действием умеренно разбавленной азотной кислоты или горячей концентрированной серной кислоты:

$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$
$$2Bi + 6H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

Применение. Висмут — составная часть электродов для измерения pH, компонент низкоплавких сплавов различного назначения. Используется для получения соединений висмута (особенно в фармакологии), как конструкционный материал приборов для измерения напряженности магнитного поля.

Легкоплавкие висмутсодержащие сплавы: *сплав Вуда*, т. пл. 70 °C [7—8 % (масс.) Bi, 4 % Pb, 2 % Sn, 1—2 % Cd];
Сплав Липовица, т. пл. 60 °C (15 % Bi, 8 % Pb, 4 % Sn, 3 % Cd);
сплав Розе, т. пл. 94 °C (2 % Bi, 1 % Sn, 1 % Pb).

Соединения висмута. Оксид висмута(III) Bi_2O_3 — желтый порошок, при прокаливании становится коричневым, т. пл. 817 °C. **Гидроксид висмута(III)** $Bi(OH)_3$ — белый порошок, при 100 °C переходит в **метагидроксид висмута** $BiO(OH)$; амфотерными свойствами не обладает. **Нитрат висмута(III)** $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ — белые, легко растворимые в воде кристаллы; кислый и концентрированный растворы этой соли прозрачны. При разбавлении раствора усиливается гидролиз и выпадает малорастворимая основная соль — **оксид-нитрат висмута** $Bi(NO_3)O$ (ранее называвшийся нитратом висмутила). Соль $Bi(NO_3)O$ после высушивания представляет собой белый неядовитый порошок, используемый в медицине и в производстве косметических препаратов.

Дигидроксид-галлат висмута(III) $Bi[(C_6H_2(OH)_3COO](OH)_2$ применяют как порошок для присыпки ран и ожогов (дерматол). **Сульфид висмута(III)** Bi_2S_3 в виде темно-коричневого осадка выпадает из умеренно кислых растворов, содержащих ионы Bi^{3+}, при действии сероводорода.

⟨Получены в чистом виде некоторые соединения висмута(V), например мало растворимые в воде **висмутаты натрия** — желтый $NaBiO_3$ и коричневый Na_3BiO_4, красно-фиолетовый **висмутат калия** $KBiO_3$. При подкислении азотной кислотой висмутаты переходят в полигидрат $Bi_2O_5 \cdot nH_2O$ (темно-красный осадок), который легко разлагается на Bi_2O_3 и O_2.⟩

16. ЭЛЕМЕНТЫ VIA ГРУППЫ

16.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы и их символы: кислород O, сера S, селен Se, теллур Te, полоний Po. Групповое название элементов VIA группы — *халькогены.*

Степень окисления. Для кислорода характерна степень окисления (—II); для остальных элементов (кроме полония) — (+VI), (+IV) и (—II); полоний в соединениях проявляет степень окисления (+IV), (+II) и (—II). Устойчивость состояния окисления (+VI) понижается от S к Te, устойчивость состояния окисления (+IV) повышается от S к Po, а устойчивость состояния окисления (—II) понижается от O к Po.

Свойства (табл. 30). Металлические свойства возрастают от кислорода к полонию. В целом элементы O и S — неметаллы; Se и Te обнаруживают повышение металлического характера, например в свободном виде Se существует в металлической и неметаллической модификациях, а Te — только в металлической; Po — металл.

Гидроксиды элементов VIA группы в высшей степени окисления отвечают кислотам H_2SO_4, H_2SeO_4 (сильные кислоты) и H_6TeO_6 (слабая кислота). Гидроксиды этих элементов в степени окисления (+IV) соответствуют слабым кислотам $SO_2 \cdot nH_2O$, H_2SeO_3 и H_2TeO_3, сила которых понижается с увеличением порядкового номера кислотообразующего элемента; $PoO(OH)_2$ — амфотерный гидроксид. По сравнению с элементами VA группы все указанные гидроксиды более кислотные, а по сравнению с элементами VIIA группы — более основные.

Устойчивость водородных соединений — халькогеноводородов H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te и H_2Po — **уменьшается от O к Po; кислотность их в водном рас-**

Таблица 30. Свойства халькогенов

	Кислород O	Сера S	Селен Se	Теллур Te	Полоний Po
Порядковый номер элемента	8	16	34	52	84
Относительная атомная масса	15,999	32,067	78,96 (3)	127,60 (3)	208,982
Температура плавления, °C	—219	119	217	450	254
Температура кипения, °C	—183	445	685	1390	962
Плотность при 20 °C, г/см^3	(1,27) *	2,1	4,8 **	6,2	9,4
Степень окисления					
+VI	—	$\leftarrow$ возрастание устойчивости			
+IV	—	возрастание устойчивости $\rightarrow$			
—II	$\leftarrow$ возрастание устойчивости				
Гидроксиды элементов (+VI)	—	H_2SO_4 сильные кислоты	H_2SeO_4	H_6TeO_6 слабая кислота	—
Гидроксиды элементов (+IV)	—	$SO_2 \cdot nH_2O$ слабые кислоты	H_2SeO_3	H_2TeO_3	$PoO(OH)_2$ амфотерный гидроксид
Водородные соединения	H_2O нейтральная	H_2S слабые	H_2Se	H_2Te кислоты	H_2Po
	$\leftarrow$ возрастание устойчивости				

* Для твердого кислорода при температуре плавления.
** Для металлического селена

творе, напротив, в этом порядке увеличивается. Вода H_2O считается нейтральной, сила H_2Te примерно соответствует силе ортофосфорной кислоты. Халькогеноводороды проявляют соответственно большие и меньшие кислотные свойства, чем водородные соединения элементов VA группы и галогеноводороды.

16.2. КИСЛОРОД

Открытие. Кислород впервые получен в свободном виде при нагревании селитры в 1770 г. (Шееле, Швеция) и в 1774 г. при разложении оксида HgO и свинцового сурика $(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4$ (Пристли, Англия). Роль кислорода в реакциях горения многих веществ на воздухе была объяснена в 1775 г. (Лавуазье, Франция), что подорвало устои теории флогистона, выдвинутой в 1697 г. (Шталь, Германия).

Распространение в природе. Кислород — самый распространенный элемент на Земле. Содержание его в земной коре составляет 55,1 % ат. Свободный кислород находится в воздухе ($\approx 1{,}1 \cdot 10^{15}$ т) и в природных водах (биохимическая самоочистка речной и морской воды идет с потреблением кислорода). Связанный кислород содержится в воде, силикатах, кварце и других минералах, а также в живых организмах.

Состав атмосферного воздуха:

Азот	78,09 % (об)	75,51 % (масс.)
Кислород	20,95	23,15
Аргон	0,93	1,28
Диоксид углерода	0,03	0,046
Водяной пар (25 °С)	$\leqslant 3$	$\leqslant 0{,}27$

Кроме того, в воздухе содержатся Ne, He, Kr, Xe, CH_4, оксиды азота, следы других веществ.

Плотность воздуха составляет 1,293 г/л при 0 °С и 101,33 кПа (1 атм). Воздушная оболочка Земли поглощает и нейтрализует вредное ультрафиолетовое излучение Солнца и предохраняет от перегрева земную поверхность. О свойствах жидкого воздуха см. ниже.

Физиологическое действие. Все органические вещества — это соединения кислорода, поэтому кислород является жизненно важным элементом почти для всех живых организмов (исключение составляют анаэробные бактерии). О процессах дыхания и ассимиляции см. 14.3. Кислород поступает в кровь через легкие. В крови кислород слабо связывается с гемоглобином (хромофор красных кровяных телец) с образованием оксигемоглобина и в таком виде подводится к клеткам. Под действием ферментов кислород окисляет приносимый также кровью виноградный сахар (глюкозу), превращая его в диоксид углерода и воду; освобождаемая при этом энергия используется для протекания различных жизненных процессов (работа мускулов, нагревание тела и т. д.).

Аллотропные модификации. В свободном виде кислород образует две модификации: дикислород (*обычный кислород*) O_2 и трикислород (*озон*) O_3.

Дикислород O_2

Строение. Строение молекулы O_2, имеющей два неспаренных электрона, корректно передается только в рамках метода молекулярных орбиталей (см. разд. 6.4 и рис. 34). Традиционное изображение молекулы кислорода с двойной связью (O=O) не передает особенности ее строения и поэтому не вполне верно.

Получение. 1. Из воздуха путем фракционной конденсации и дистилляции (*способ Линде*); способ применяется в промышленности.

2. Нагревание кислородсодержащих веществ, а именно хлоратов в присутствии катализатора — пиролюзита MnO_2 (реакция 1), нитратов (реакция 2), перманганатов при умеренных или при очень высоких температурах (соответственно реакции 3 и 4), пероксидов (реакция 5):

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2 \quad (1)$$

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2 \quad (2)$$

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2 \quad (3)$$

$$4KMnO_4 = 2K_2O + 4MnO_2 + 3O_2 \quad (4)$$

$$2BaO_2 = 2BaO + O_2 \quad (5)$$

3. Каталитическое разложение пероксида водорода (катализатор — пиролюзит — MnO_2):

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

4. Электролиз щелочных или сульфатных растворов с применением нерастворимых (платиновых) анодов, на которых происходит разрядка гидроксид-ионов или окисление воды (см. 8.8)

$$4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O$$

$$2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$$

5. Взаимодействие пероксидов щелочных элементов с диоксидом углерода:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$$

Эта реакция осуществляется в кислородных изолирующих приборах.

Физические свойства (см. также табл. 30). Бесцветный газ, не имеющий вкуса и запаха. Умеренно растворим в воде, но несколько лучше, чем азот; в растворенном воздухе содержание кислорода составляет 36 % (об.). Жидкий и твердый дикислород имеет светло-синюю окраску. На парамагнитности дикислорода основаны аналитические способы обнаружения и количественного определения O_2.

Химические свойства. При комнатной температуре относительно мало реакционноспособен; при высоких температурах вследствие ослабления связи кислород—кислород активность O_2 возрастает.

Химическое присоединение кислорода называется *окислением*; оно бывает медленным и быстрым. Медленное окисление — это, например, процессы образования ржавчины на железных предметах, усвоения пищи организмом, гниения органических остатков, старения резины, отверждения масляных красок. Быстрое окисление, часто сопровождаемое появлением пламени,

называется *горением.* В чистом (а также в жидком) кислороде вещества горят интенсивнее, чем в воздухе *, например воспламеняется тлеющая на воздухе древесная лучина. При окислении веществ кислородом образуются *оксиды*, например:

$$S + O_2 = SO_2; \qquad 2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$$

Горение и, следовательно, быстрое окисление возможны без участия кислорода; так, водород сгорает (окисляется) в газообразном хлоре и в паре брома, при этом образуются хлоро- и бромоводород соответственно.

Обнаружение. По яркому возгоранию тлеющей лучины (при содержании кислорода более 30 %); по коричневому окрашиванию щелочного раствора пирогаллола.

Применение. Кислород хранят и перевозят в стальных баллонах под избыточным давлением 15 МПа (150 атм); на вентиле баллона не должно быть жировой смазки. Кислород используют для сварки и резки металлов и в дыхательных аппаратах, как окислитель ракетных топлив и реагент во многих химико-технологических процессах. Обогащенный кислородом воздух применяется в различных металлургических методах, для газификации бурого угля под давлением и др.

Жидкий воздух. Получают по способу Линде, который заключается в следующем. Воздух сжимают и выделяющуюся при этом теплоту отводят; при последующем расширении происходит охлаждение. Путем повторения такой операции с промежуточным охлаждением получают сжиженный воздух при температуре около —190 °С. Жидкий воздух имеет светло-синюю окраску. Его хранят в сосудах Дьюара, которые запрещено закрывать плотной пробкой. Интенсивность окраски жидкого воздуха при хранении увеличивается, так как более летучий бесцветный азот испаряется. Смеси жидкого воздуха с активным углем, древесной мукой и другими дисперсными материалами взрывчаты.

Трикислород (озон) O_3

Получение. Озон образуется из обычного кислорода (в чистом виде или в воздухе) под действием тлеющего электрического разряда или ультрафиолетового излучения ($3O_2 \rightleftarrows 2O_3$). Кислород, получаемый на аноде при электролизе разбавленной серной кислоты с применением высокой плотности электрического тока, содержит значительные количества озона.

Свойства. Светло-синий газ с характерным «электрическим» запахом. Взрывается при нагревании. Очень сильный окислитель, но слабее, чем атомный кислород. С серебром образует черный пероксид серебра (точная формула неизвестна); при контакте с эфиром или спиртом последние загораются.

Применение. Озон используют для обеззараживания питьевой воды, в медицине как дезинфицирующее средство, для обезвреживания промышленных сточных вод.

---

* Недооценка этого свойства чистого O_2 часто приводит к несчастным случаям в космонавтике и медицине, где используется именно чистый O_2.

Атмосферный озоновый слой. В стратосфере (≈25 км над поверхностью Земли) озон образуется под действием солнечной радиации, и хотя его количество мало (по сравнению с кислородом воздуха), озона оказывается достаточно для поглощения ультрафиолетового излучения, опасного для всех живых организмов. Таким образом, озоновый слой в стратосфере обеспечивает нормальное развитие органической жизни на Земле.

16.3. СОЕДИНЕНИЯ КИСЛОРОДА

Оксиды

Получение. 1. Взаимодействие простых веществ с кислородом (окисление элементов в свободном виде), например, при их горении в атмосфере кислорода или на воздухе.

2. Прокаливание гидроксидов или гидратированных оксидов, например:

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O; \qquad SnO_2 \cdot nH_2O = SnO_2 + nH_2O$$

3. Нагревание солей, разлагающихся с образованием летучих кислотных оксидов (карбонатов, сульфатов, сульфитов, нитратов и др.), например:

$$CuCO_3 = CuO + CO_2$$
$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2$$

Свойства. Оксиды многих неметаллов, за исключением CO, NO, N_2O, соответствуют кислотам. Они часто получаются в результате термического разложения кислоты или образуют ее при взаимодействии с водой (кислотные оксиды), например:

$$SO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4$$

Оксиды металлов в высоких степенях окисления (+V)—(+VII) также относятся к кислотным оксидам. Например, триоксид хрома при взаимодействии с водой дает хромовую кислоту:

$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$$

Оксиды металлов в низких степенях окисления от (+I) до (+IV) являются осно́вными либо амфотерными оксидами; им соответствуют осно́вные или амфотерные гидроксиды, например:

$$CaO + H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2; \qquad Al_2O_3 + 3H_2O \rightleftarrows 2Al(OH)_3$$

Большинство оксидов металлов в обычных условиях не реагируют с водой, и поэтому отвечающие им гидроксиды получают косвенным путем, например через соли:

$$CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$$
$$CuCl_2 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + 2NaCl$$

Осно́вные оксиды при взаимодействии с типичными кислотными оксидами и кислотами образуют соответствующие соли; так же протекают реакции между кислотными оксидами и типичными основными оксидами или основаниями. Амфотерные оксиды и с кислотными, и с основными оксидами образуют соли.

Гидроксиды

Гидроксиды обязательно содержат группу —O—H. В зависимости от того, связана ли гидроксигруппа с атомами металла или неметалла, гидроксиды будут обладать основными, кислотными или амфотерными свойствами.

Большинство гидроксидов металлов мало растворимо в воде и осаждается при их получении из водного раствора, например:

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_{2\,(т)} + Na_2SO_4$$

Обычно при комнатной температуре гидроксиды выпадают в виде слизистых, хлопьевидных, часто окрашенных осадков, в которых содержание воды выше, чем это следует из стехиометрической формулы, поэтому им приписывается состав полигидрата оксида. Стехиометрический состав может достигаться при нагревании полигидратированного оксида, но обычно образуются частично обезвоженные гидроксиды-оксиды типа $AlO(OH)$ или $TiO(OH)_2$.

Окраска малорастворимых гидроксидов:

белая — $Al(OH)_3$, $AlO(OH)$, $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Bi(OH)_3$, $BiO(OH)$, $Mg(OH)_2$;
светло-зеленая или почти белая — $Fe(OH)_2$ [на воздухе этот гидроксид становится коричневым из-за перехода в $FeO(OH)$];
светло-коричневая или почти белая — $Mn(OH)_2$ [на воздухе становится темно-коричневым из-за перехода в $MnO(OH)$ и MnO_2];
ярко-зеленая — $Ni(OH)_2$;
серо-голубая — $Cr(OH)_3$ и $CrO(OH)$;
голубая — $Cu(OH)_2$;
розовая — $Co(OH)_2$;
темно-коричневая — $FeO(OH)$.

Гидроксиды серебра(I) и ртути(II) очень неустойчивы и при комнатной температуре спонтанно распадаются на оксиды и воду. При нагревании разлагаются и остальные гидроксиды (см. выше).

Пероксиды

Пероксиды обязательно содержат кислородную цепь —O—O— (*пероксогруппа*), их можно рассматривать как производные пероксида водорода H—O—O—H. Важнейшими представителями являются **пероксид натрия** Na_2O_2 **и пероксид бария** BaO_2: они содержат пероксид-ионы O_2^{2-}. Если в составе оксида нет цепи —O—O—, то такое соединение нельзя называть пероксидом, например PbO_2 (структурная формула O=Pb=O) представляет собой оксид свинца(IV). Органические пероксиды широко используются как катализаторы полимеризации.

Надпероксиды металлов содержат цепочечный ион O_2^-; например, при сгорании калия образуется **надпероксид калия** KO_2.

16.4. СЕРА

Элемент сера S в виде выделений горячих вулканических источников известен со II в. до н. э.

Распространение в природе. Сера встречается в свободном виде (самородная сера) и в виде сульфидов и сульфатов образует много минералов.

Входит в состав природного угля, нефти и белковых тел (особенно много серы содержится в кератине волос, перьев и шерсти).

Минералы:

сульфиды (колчеданы — светлые с металлическим блеском; блески — темные с металлическим отливом; обманки — темные без металлического блеска или чаще светлые, прозрачные)

пирит, серный колчедан, железный колчедан FeS_2
халькопирит, медный колчедан $FeCuS_2$
арсенопирит, миспикель, мышьяковый колчедан $FeAsS$
галенит, свинцовый блеск PbS
халькозин, медный блеск Cu_2S
молибденит, молибденовый блеск MoS_2
аргентит, серебряный блеск Ag_2S
стибнит, сурьмяный блеск, серая сурьмяная руда Sb_2S_3
сфалерит, цинковая обманка ZnS
киноварь HgS
реальгар As_4S_4

сульфаты:

гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
ангидрит $CaSO_4$
кизерит $MgSO_4 \cdot H_2O$
каинит $KMg(SO_4)Cl \cdot 3H_2O$
барит, тяжелый шпат $BaSO_4$
целестин $SrSO_4$

Физиологическое действие. Сера — жизненно важный элемент, в связанном виде она содержится во всех высших организмах (составная часть белков).

Для людей свободная сера неядовита; небольшие количества ее действуют как слабительное; мелкодисперсная сера раздражает кожу (на этом основано применение лекарственных серосодержащих мазей).

Получение. 1. Выплавление самородной серы из природных залежей, например с помощью водяного пара, и очистка сырой серы перегонкой. При резком охлаждении пара серы получают сублимированную серу в виде мелкого порошка («серный цвет»).

2. Выделение серы при десульфурации продуктов газификации угля (водяной, воздушный и светильный газы), например, под действием воздуха и катализатора — активного угля (см. 15.3):

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

3. Выделение серы при неполном сгорании сероводорода (уравнение см. выше), при подкислении раствора тиосульфата натрия:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + H_2O + S$$

и при перегонке раствора полисульфида аммония (как кубовый остаток):

$$(NH_4)_2(S_5) = (NH_4)_2S + 4S$$

Аллотропные модификации. Сера в свободном виде состоит из молекул различной длины (S_∞, S_{12}, S_8, S_6, S_2 и др.), и эти молекулы могут упорядочиваться различными способами, поэтому существует несколько модификаций серы. При комнатной температуре сера находится в виде **α-серы** (ромбическая модификация), которая представляет собой желтые хрупкие кристаллы без цвета и запаха, не растворимые в воде, но легко растворимые в сероуглероде. Выше 96 °C происходит медленное превращение α-серы в **β-серу** (моноклинная модификация), которая представляет собой почти белые кристаллические пластинки. Температуры плавления α- и β-серы равны

соответственно 113 и 119 °C. При плавлении образуется желтая низковязкая **λ-сера**, которая состоит, как и обе модификации твердой серы, из циклических молекул S_8. При дальнейшем нагревании циклы S_8 переформировываются в цепи разной длины. Модификация такого строения называется **μ-серой**; это красно-коричневая и очень вязкая жидкость. При повышении температуры окраска становится темно-коричневой и вязкость жидкой серы снова понижается. Жидкая сера кипит при 444,6 °C. При вливании расплавленной серы в воду происходит переохлаждение расплава и образование желто-коричневой, резиноподобной, режущейся ножом **пластической серы** (смесь λ- и μ-серы), которая на воздухе за несколько минут становится желтой, мутной и хрупкой.

Химические свойства. При нагревании на воздухе сера сгорает голубым пламенем до диоксида серы SO_2 (с примесью триоксида серы SO_3). При высоких температурах реагирует с металлами, давая соответствующие сульфиды, и с водородом (и парафином), образуя сероводород H_2S. Сера растворяется в растворе сульфида аммония с образованием желто-красных полисульфид-ионов; при нагревании серы с раствором сульфита получается соответствующий тиосульфат, а при нагревании с раствором цианида — тиоцианат.

Применение. Сера используется для получения сероуглерода, серной кислоты, тиосульфата натрия, сернистых красителей, ультрамаринового синего, при вулканизации каучука, как средство для лечения кожных заболеваний, для защиты растений от мучнистой росы.

Серу вводят в пахотные земли в виде различных сульфатсодержащих удобрений (сульфат аммония, суперфосфат).

16.5. СЕРОВОДОРОД. СУЛЬФИДЫ

Сероводород (моносульфан) H_2S

Распространение в природе. Сероводород содержится в серных минеральных источниках, вулканическом и природном газе; большие количества сероводорода образуются при естественном гниении белковых веществ.

Физиологическое действие. Сероводород *очень ядовит*. Вдыхание воздуха, содержащего 0,08 % (об.) H_2S, в течение 5—10 мин приводит к смерти. Как и циановодород сероводород блокирует жизненно важные дыхательные ферменты (цитохромы). Лабораторные работы с сероводородом следует проводить только в вытяжном шкафу.

Обнаружение. По черно-коричневому окрашиванию «свинцовой бумаги» — пропитанной раствором соли свинца(II) и высушенной фильтровальной бумаги; по черному налету (образование Ag_2S) на серебре.

Получение. 1. Промышленный способ — выделение из водяного, бытового, коксового и сырого синтез-газа с помощью растворов натриевых солей аминокислот, которые поглощают H_2S на холоду и выделяют при нагревании или с помощью глубокоохлажденного метанола, также хорошо поглощающего H_2S.

2. Обработка сульфида железа(II) хлороводородной кислотой:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$$

3. Нагревание серы с парафином.

4. Прямой синтез из водорода и серы (водород пропускают над расплавленной серой).

Последние три способа применяются в лабораторных условиях.

Свойства. Бесцветный газ с запахом гнилых яиц, т. кип. —61 °С. Горит голубым пламенем и при полном сгорании образует диоксид серы:

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$$

При внесении в пламя холодных предметов (например, фарфоровых) они покрываются желтым налетом серы из-за неполного сгорания (уравнение реакции см. 16.4), что соответствует черной копоти при неполном сгорании углеводородов (метана, ацетилена).

Сероводород мало растворим в воде; при растворении образуется так называемая *сероводородная вода*, из которой на воздухе в результате медленного окисления выпадает осадок серы. Сероводород — одна из самых слабых кислот в водном растворе.

Применение. Сероводород используют для получения серы и как реактив количественного анализа в неорганической химии.

Сульфиды

Сульфидами называются соли сероводорода. В более широком смысле это соединения электроположительных элементов с серой, имеющей, таким образом, отрицательную степень окисления (—II).

Сульфиды тяжелых металлов являются промышленно важными рудами; их путем обжига на воздухе переводят в оксиды, например:

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$

Сульфиды щелочных и щелочноземельных элементов, а также сульфид аммония, хорошо растворимы в воде. Остальные сульфиды выделяются в виде характерно окрашенных осадков при введении раствора сульфида аммония в растворы солей металлов, а практически нерастворимые сульфиды (обладающие чрезвычайно низкой растворимостью в воде) выпадают даже из кислых растворов солей при введении сероводорода.

Примеры.

$$FeSO_4 + (NH_4)_2S = FeS_{(т)} + (NH_4)_2SO_4$$

$$2BiCl_3 + 3H_2S = Bi_2S_{3\,(т)} + 6HCl$$

Сульфиды, осаждаемые из кислых растворов сероводородом:

черные — HgS, Ag_2S, PbS, CuS
коричневые — SnS, Bi_2S_3
оранжевые — Sb_2S_3, Sb_2S_5
желтые — As_2S_3, As_2S_5, SnS_2, CdS

Сульфиды, осаждаемые из аммиачных растворов под действием сульфида аммония $(NH_4)_2S$:

черные — FeS, NiS, CoS
розовый — MnS, белый — ZnS

При избытке $(NH_4)_2S$ многие выпавшие в осадок сульфиды образуют растворимые тиосоли (SnS_2, Sb_2S_3, Sb_2S_5, As_2S_3, As_2S_5, MoS_3, WS_3, V_2S_5);

сульфиды алюминия(III), железа(III) и хрома(III) не выпадают из водного раствора, вместо них образуются малорастворимые гидроксиды — белый $Al(OH)_3$, бурый $FeO(OH)$, серо-голубой $Cr(OH)_3$ и выделяется сероводород.

16.6. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

Диоксид серы SO_2

Распространение в природе. Диоксид серы содержится в вулканических газах и отходящих газах, выделяемых при сжигании природного угля.

Получение. 1. Сжигание серы или сероводорода.

2. Обработка сульфитов сильными кислотами, например:

$$Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + SO_2$$

3. Обжиг сульфидных руд, например пирита:

$$4Fe(S_2) + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

4. Восстановительное термическое разложение минералов гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ или ангидрита $CaSO_4$ (см. ниже).

Последние два метода используются в промышленности.

Свойства. Бесцветный тяжелый газ с острым запахом, вызывающий кашель. Сжижается при —10 °C. Негорюч; очень легко растворяется в воде. В растворе SO_2 легко окисляется, например, перманганатом калия (быстро) или кислородом воздуха (медленно), до серной кислоты H_2SO_4.

Диоксид серы действует как отбеливающий агент на многие красители; в отличие от необратимого действия белильной извести, обесцвечивание диоксидом серы часто обратимо, и окраска возвращается после промывки.

Применение. SO_2 — промежуточный продукт в производстве серной кислоты и других соединений серы. Используется для отбеливания бумаги, соломы и шерсти, при обработке винных бочек, для сульфохлорирования насыщенных углеводородов. Жидкий диоксид серы применяют для очистки нефти.

Сульфиты

При растворении диоксида серы в воде образуется кислотный полигидрат $SO_2 \cdot nH_2O$, который ранее изображали условной формулой H_2SO_3 (такие молекулы неизвестны) и называли *сернистой кислотой.* Полигидрат $SO_2 \cdot nH_2O$ в водном растворе является кислотой средней силы; при нейтрализации этого раствора образуются сульфиты.

Общая формула **средних сульфитов** $M^I_2SO_3$, **кислых сульфитов** (гидросульфитов) M^IHSO_3.

В воде растворимы только сульфиты щелочных элементов, при кипячении растворов этих сульфитов с серой они переходят в соответствующие тиосульфаты. Все сульфиты под действием сильных кислот разлагаются с выделением SO_2.

К важнейшим сульфитам относятся **сульфит натрия** Na_2SO_3 и **гидросульфит натрия** $NaHSO_3$ (см. 11.4). Раствор **гидросульфита кальция** $Ca(HSO_3)_2$,

называемый «сульфитным щелоком», получают из карбоната кальция (известняка), диоксида серы и воды; он служит средством для извлечения лигнина из древесины при получении целлюлозы.

Дисульфиты $M^I_2S_2O_5$ — производные от неизвестной в свободном виде **дисернистой кислоты** $H_2S_2O_5$; эти соли (ранее называвшиеся пиросульфитами или метабисульфитами) можно получить при нагревании гидросульфитов, например:

$$2KHSO_3 = K_2S_2O_5 + H_2O$$

Дисульфит калия $K_2S_2O_5$ широко используется в фотографических проявителях и закрепителях.

Триоксид серы SO_3

Получение. Каталитическое окисление диоксида серы (см. ниже); отгонка из олеума; термическое разложение $K_2S_2O_7$ на K_2SO_4 и SO_3 (лабораторный способ).

Свойства. Известны три модификации SO_3. Наиболее устойчивая — α-SO_3 образуется в виде шелково-блестящих игл, которые на воздухе сильно пахнут, т. пл. 40 °C. Интенсивно реагируют с водой, давая серную кислоту. Похожая на лед модификация — γ-SO_3 имеет т. пл. 16,8 °C и т. кип. 44,8 °C.

Серная кислота H_2SO_4

Получение. Выделение серной кислоты из сульфатов при помощи сильной кислоты с последующим выпариванием H_2SO_4 невозможно, так как серная кислота сама сильная и выше 300 °C разлагается. Все промышленные методы ее синтеза основаны на получении диоксида серы SO_2, окислении его в триоксид серы SO_3 и взаимодействии последнего с водой.

Первую стадию производства серной кислоты — получение диоксида серы — можно вести тремя способами:

Наиболее распространен обжиг сульфидных руд, например пирита (см. выше). Процесс проводят в трубчатых вращающихся или многоподовых печах, а также в печах с кипящим слоем. Технологические процессы цветной металлургии всегда сопровождаются получением H_2SO_4, так как при обжиге сульфидных руд образуется диоксид серы.

Другой способ получения SO_2 заключается в восстановлении гипса или ангидрита. Гипс или ангидрит нагревают во вращающейся печи (с размерами, например, длина 80 м, диаметр 2—3 м) при 1400 °C с коксовой мелочью, песком и глиной; необходимая температура создается сгоранием угольной пыли:

$$2CaSO_4 + C \longrightarrow 2CaO + 2SO_2 + CO_2$$

$$\underset{}{CaO} + \underset{\text{(песок)}}{SiO_2} + \underset{\text{(глина)}}{\text{Алюмосиликат}} \longrightarrow \underset{\text{(цемент)}}{\text{Алюмосиликат кальция}}$$

Твердый остаток от этого процесса используется для производства цемента.

Диоксид серы получают также сжиганием серы: $S + O_2 = SO_2$.

Вторая стадия производства серной кислоты — окисление диоксида серы; этот процесс проводят контактным или нитрозным способом.

Контактным способом осуществляют приблизительно 80 % мирового производства H_2SO_4. Способ известен с 1900 г. Продуктом является концентрированная H_2SO_4.

Диоксид серы, очищенный от контактных ядов, в частности соединений мышьяка, и от взвешенных частиц путем промывания в специальных башнях, а затем мокрой



Рис. 75. Схема нитрозного способа получения серной кислоты:
1 — денитрационная башня; *2* — продукционная башня; *3* — нитрационная башня

и сухой электрофильтрацией, обогащают кислородом и пропускают над катализатором — оксидом ванадия(V) V_2O_5 или платинированным асбестом. Триоксид серы образуется по реакции:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

Выход составляет 99 % SO_3 (в виде белого тумана). В башенном абсорбере SO_3 реагирует с концентрированной H_2SO_4 с образованием дисерной кислоты $H_2S_2O_7$. Из этой кислоты путем контролируемого разбавления водой получают либо чистую (бесцветную 100 %-ую) H_2SO_4, либо концентрированные водные растворы H_2SO_4.

Нитрозным (башенным, камерным) способом (рис. 75) осуществляют приблизительно 20 % мирового производства H_2SO_4. Способ известен примерно в 1750 г. Продуктом является менее концентрированная H_2SO_4, чем в контактном способе.

Воздух, содержащий SO_2, проходит через денитрационную башню при 100 °С, где нитрозилсерная кислота $SO_2(OH)(O{-}NO)$ — главная составная часть поступающей в эту же башню нитрозной кислоты — превращается в 80 %-ую H_2SO_4. Отходящую газообразную смесь NO_2, SO_2 и воздуха пропускают через продукционную башню (ранее это были покрытые изнутри свинцом камеры), куда также подают нитрозную кислоту. Происходит полное окисление SO_2:

$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO; \qquad 2NO + O_2 = 2NO_2$$

Образующийся SO_3 реагирует с водой с образованием серной кислоты. Смесь H_2SO_4, NO, NO_2 и N_2 подают в нитрационную башню, где происходит синтез нитрозной кислоты из H_2SO_4, NO и NO_2. Для восполнения потери нитрозных газов в денитрационную башню вводят также азотную кислоту.

Физические свойства. Бесцветная маслообразная жидкость без запаха, плотность 1,84 г/см³ при 20 °С. При 338 °С закипает, образуя туман SO_3.

При разбавлении ее водой происходит сильное разогревание (образование гидратов, например $H_2SO_4 \cdot H_2O$), что сопровождается разбрызгиванием жидкости.

Правило разбавления серной кислоты: **следует вливать при перемешивании кислоту в воду, а не наоборот.** Серная кислота очень гигроскопична и поэтому пригодна для осушки многих газов (но не аммиака!).

Химические свойства. Очень сильная двухосновная кислота, уже при умеренном разбавлении практически полностью диссоциирует на ионы H^+ (точнее, H_3O^+) и SO_4^{2-}:

$$H_2SO_4 + 2H_2O = SO_4^{2-} + 2H_3O^+$$

Гидросульфат-ионы HSO_4^- существуют только в концентрированных растворах H_2SO_4:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows HSO_4^- + H_3O^+$$

Серная кислота малолетуча и вытесняет многие другие кислоты из их солей, например:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$$
$$2Na(CH_3COO) + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2CH_3COOH$$

Разбавленная H_2SO_4 при взаимодействии с неблагородными металлами (стоящими в электрохимическом ряду напряжений левее водорода) выделяет водород.

Концентрированная H_2SO_4 никогда водорода не выделяет (формально даже потому, что не содержит совсем или содержит мало ионов H_3O^+); реагирует как окислитель и переходит чаще всего в SO_2, а при взаимодействии с сильными восстановителями — в S и H_2S. При нагревании H_2SO_4 (конц.) окисляет почти все металлы, в том числе и благородные металлы Cu, Hg и Ag:

$$Cu + 2H_2SO_4\text{ (конц.)} = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

При контакте со многими органическими веществами концентрированная серная кислота удаляет из них H_2O, поэтому ее используют как водопоглощающее средство при реакциях этерификации, нитрования, образования простых эфиров и т. п. Углеводы, такие как сахароза и крахмал, а также бумага и некоторые текстильные волокна обугливаются концентрированной серной кислотой. С углеводородами (особенно ароматическими) и фенолами протекают реакции *сульфирования*, в результате которых получаются сульфоновые кислоты, содержащие сульфогруппы $—SO_2OH$. Со спиртами серная кислота образует сложные эфиры, содержащие сульфатные группы $—O—SO_2OH$.

Обнаружение. 1. Концентрированную серную кислоту удобно идентифицировать по обугливанию погруженной в нее лучины. 2. Сульфат-ионы SO_4^{2-} образуют с ионами Ba^{2+} белый мелкокристаллический осадок сульфата бария $BaSO_4$.

Применение. Серная кислота относится к продуктам основного химического производства. Ее используют в производстве химических волокон (вискозные шелка, шерсть, полиамидные волокна), удобрений (суперфосфат), взрывчатых веществ, моющих, смачивающих и эмульгирующих средств, красителей, лекарственных препаратов, а также различных сульфатов, простых и сложных эфиров, некоторых кислот (фтороводородная кислота, винная кислота и др.), для рафинирования минеральных масел, при травлении металлов, как компонент различных гальванических электролитов (для процессов хромирования, анодного окисления и др.), как электролит свинцовых аккумуляторов и для многих других целей.

Олеум

Дымящая серная кислота содержит избыток триоксида серы, в частности, в форме дисерной кислоты $H_2S_2O_7$. Такая жидкая смесь H_2SO_4, $H_2S_2O_7$ и избыточного SO_3 называется олеумом. Состав олеума указывается процентным содержанием SO_3 (сверх моногидрата $SO_3 \cdot H_2O$, т. е. 100 %-ой H_2SO_4).

Сульфаты

Сульфаты — соли серной кислоты.

Сульфаты свинца(II), кальция, стронция и бария очень мало растворимы в воде; большинство других сульфатов легко растворяются в воде. Способ обнаружения их аналогичен способу обнаружения ионов SO_4^{2-} серной кислоты (см. выше). Многие сульфаты находятся в земной коре в виде минералов.

Важнейшие природные сульфаты (см. также в 16.4 минералы): мирабилит (глауберова соль) — $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, эпсомит (горькая, или английская, соль) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Купоросы — это кристаллогидраты сульфатов некоторых двухвалентных металлов:

железный купорос (светло-зеленый) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
медный купорос (голубой) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
никелевый купорос (зеленый) $NiSO_4 \cdot 7H_2O$
кобальтовый купорос (темно-красный) $CoSO_4 \cdot 7H_2O$
цинковый купорос (белый) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

Квасцы — это кристаллогидраты двойных сульфатов, общая формула $M_2^ISO_4 \cdot M_2^{III}(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, где M^I — K^+, NH_4^+, Rb^+ или Cs^+, M^{III}—Cr^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+} или V^{3+}, Тривиальные названия некоторых квасцов:

алюмокалиевые квасцы $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$;
хромокалиевые квасцы $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$;
железокалиевые квасцы $K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.

Часто слово «калиевые» опускают и указывают хромовые, железные и т. д. квасцы, а алюмокалиевые квасцы называют просто квасцами.

Соль Мора — это не квасцы, ее состав $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$.

При нагревании гидросульфатов образуются дисульфаты, например:

$$2NaHSO_4 = \underset{\text{дисульфат натрия}}{Na_2S_2O_7} + H_2O$$

Дисульфаты — это соли **дисерной кислоты** $H_2S_2O_7$.

16.7. ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

Тиосерная кислота $H_2S_2O_3$ устойчива только при низких температурах (ниже —72 °С). Ее соли — **тиосульфаты** — образуются при кипячении растворов сульфитов металлов с избытком серы:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Получить кислоту $H_2S_2O_3$ вытеснением ее из тиосульфатов с помощью сильной кислоты не удается, так как она разлагается:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S + H_2O$$

Пероксодисерная кислота $H_2S_2O_8$, или в более точной записи $H_2S_2O_6(O_2)$, содержит пероксогруппу —O—O—, в свободном виде очень неустойчива. Ее соли — **пероксодисульфаты** — очень сильные окислители, например **пероксо-**

дисульфат калия $K_2S_2O_8$. Известна также **пероксомоносерная кислота** (*кислота Каро*) $H_2SO_3(O_2)$.

Дитионистая кислота $H_2S_2O_4$ в свободном виде не известна, но получена ее соль **дитионит натрия** $Na_2S_2O_4$, которая используется в качестве восстановителя, например при синтезе кубовых красителей, при вытравном печатании и в процессах отбеливания. Дитионит натрия получают пропусканием диоксида серы в водную суспензию цинка:

$$Zn + 2SO_2 = Zn^{2+} + S_2O_4^{2-}$$

с последующим удалением из раствора ионов Zn^{2+} добавлением карбоната натрия и кристаллизацией $Na_2S_2O_4$. Ион $S_2O_4^{2-}$ содержит прямую связь сера—сера.

Дитионовая кислота $H_2S_2O_6$, ее соли **дитионаты**, и **тетратионовая кислота** $H_2S_4O_6$, ее соли **тетратионаты**, существуют только в разбавленном водном растворе. Они содержат связанные непосредственно в цепочку два и четыре атома серы. **Дитионат марганца(II)** образуется при обработке диоксида марганца (пиролюзита) диоксидом серы:

$$MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6$$

Тетратионат натрия получается при взаимодействии тиосульфата натрия с иодом:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

Другие кислородсодержащие кислоты серы — это **сульфоксиловая кислота** H_2SO_2, **тиосернистая кислота** $H_2S_2O_2$, **три-, пента- и гексатионовые кислоты** $H_2S_3O_6$, $H_2S_5O_6$ и $H_2S_6O_6$, их соли **три-, пента- и гексатионаты.**

Дихлорид дисеры S_2Cl_2 — оранжево-желтая, иногда бесцветная, дымящая во влажном воздухе жидкость с характерным удушливым запахом. Образуется при нагревании серы с недостатком хлора. Применяют при вулканизации каучука.

Гексафторид серы SF_6 — бесцветный газ без запаха. Химически инертен. В технике применяют как газовый электрический изолятор.

Сульфурилхлорид (диоксид-дихлорид серы) SCl_2O_2 и **тионилхлорид** (оксид-дихлорид серы) SCl_2O — бесцветные жидкости, образующие на воздухе туман и вызывающие сильный кашель. Полностью гидролизуются водой:

$$SCl_2O_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

$$SCl_2O + H_2O = SO_2 + 2HCl$$

Известна также **хлорсульфоновая кислота** HSO_3Cl, или $SO_2(OH)Cl$.

О свойствах **сероуглерода, ксантогенатов** и **тиоцианатов** см. 14.3.

16.8. СЕЛЕН И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Открытие. Селен Se открыт в 1817 г. в шламе свинцовых камер (продукционных башен) сернокислотного завода (Берцелиус, Швеция).

Распространение. Селен — редкий элемент; собственных минералов не имеет. Содержится в небольших количествах (вместе с теллуром) в самородной сере и сульфидных рудах.

Получение. Выделение из анодного шлама медеэлектролитических установок. С этой целью шлам обрабатывают раствором гидроксида натрия и диоксидом серы:

$$SeO_3^{2-} + 2SO_2 + 2OH^- = 2SO_4^{2-} + Se + H_2O$$

Твердый селен отделяют и очищают дистилляцией.

Свойства (см. также табл. 30). Селен имеет две аллотропные модификации.

Серый (металлический) селен — вещество серого цвета, со слабым блеском. Не растворяется в сероуглероде. Электрическое сопротивление этой модификации резко (в ≈1000 раз) снижается на свету (по сравнению с электрическим сопротивлением в темноте). Устойчивая модификация.

Красный селен — неметаллическое вещество красного цвета. Растворим в CS_2 с образованием желтого раствора. Термодинамически неустойчивая модификация.

Селен на воздухе сгорает голубым пламенем, распространяя характерный запах гнилой редьки. В результате образуется белый твердый диоксид селена SeO_2. Серый селен переходит в красный селен при растворении в горячей концентрированной серной кислоте и выливании полученного зеленого раствора в большой объем воды.

Применение. Селен используют в производстве фотоэлементов и выпрямителей электрического тока.

Соединения селена. Свойства соединений селена аналогичны свойствам соединений серы. Наиболее известны **селеноводород** H_2Se (производные — **селениды**); **диоксид селена** SeO_2 — белое твердое вещество, с водой образует **селенистую кислоту** H_2SeO_3 (соли — **селениты**); **селеновая кислота** H_2SeO_4, равная по силе серной кислоте; ее соли — **селенаты**, из которых очень мало растворим в воде **селенат бария** $BaSeO_4$.

16.9. ТЕЛЛУР, ПОЛОНИЙ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Теллур

Теллур Те, как правило, сопровождает селен и серу в природных сульфидах; достаточно редкий элемент. Открыт в 1782 г. в золотоносных породах (Мюллер фон Райхенштейн, Венгрия). Представляет собой серебристо-белый мягкий, но хрупкий металл (см. также табл. 30). Используется в полупроводниковой технике. **Теллуроводород** H_2Te (производные — **теллуриды**) проявляет более сильные кислотные свойства, чем селеноводород, но по отношению к кислороду воздуха намного более устойчив.

Полоний

Полоний Ро открыт в 1898 г. в урановой смоляной руде (М. Склодовская-Кюри и П. Кюри, Франция). Очень редкий радиоактивный элемент. Получается искусственно облучением висмута в ядерных реакторах; наиболее долгоживущий изотоп — полоний-209 (период полураспада 102 года). Пред-

ставляет собой серебристо-белый блестящий металл (см. также табл. 30), светится постоянной голубой люминесценцией. Во всех соединениях полоний ведет себя как типичный металл.

17. ЭЛЕМЕНТЫ VIIA ГРУППЫ

17.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы и их символы: фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I, астат At. Групповое название элементов VIIA группы — *галогены.*

Степень окисления. Фтор в соединениях имеет только одну степень окисления (—I), остальные элементы проявляют различные степени окисления — от (—I) до (+VII). Низшая и высшая степени окисления считаются устойчивыми по сравнению с промежуточными степенями окисления (+I), (+III) и (+V).

Свойства элементов (см. табл. 31). Все элементы VIIA группы — ярко выраженные неметаллы, для которых, однако, обнаруживается монотонное повышение металлического характера от F к At.

В свободном состоянии галогены образуют простые вещества, состоящие из двухатомных молекул F_2, Cl_2, Br_2, I_2.

Гидроксиды элементов в высшей степени окисления (с минимальным содержанием воды) образуются для Cl, Br и I. По аналогии с гидроксидами элементов VIA группы кислотные свойства уменьшаются от хлора к иоду: $HClO_4$ [т. е. $Cl(OH)_7 - 3H_2O = HClO_4$] — очень сильная кислота, H_5IO_6 — очень слабая. Для одного и того же элемента с понижением положительной степени окисления кислотные свойства уменьшаются: так, они снижаются в ряду $HClO_4$—$HClO_3$—$HClO_2$—HClO. В сравнении с соответствующими соединениями VIA группы все кислоты VIIA группы имеют более сильный кислотный характер.

Водородные соединения — галогеноводороды в водных растворах являются кислотами, их сила повышается от HF (слабая кислота) к HI (сильная кислота); соединение HAt еще мало изучено. Напротив, их устойчивость к окислению понижается от HF к HI. Галогеноводороды проявляют в водном растворе более сильные кислотные свойства, чем халькогеноводороды.

Реакционная способность галогенов по отношению к металлам и водороду понижается от F к I; по отношению к кислороду она уменьшается. В соответствии с этим более реакционноспособный галоген замещает менее реакционноспособный галоген в соединениях, например:

$$2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2 (2I^- + Cl_2 = I_2 + 2Cl^-)$$

но

$$2KClO_3 + I_2 = 2KIO_3 + Cl_2$$

Галогенид-ионы F^-, Cl^-, Br^-, I^- бесцветны, однако некоторые галогениды даже с бесцветными катионами окрашены. Это объясняется тем, что весьма небольшие и высокозарядные катионы сильно электрически «деформируют» электронную оболочку больших по размеру галогенид-ионов (особенно I^-), т. е. оттягивают электронную плотность от I^- к себе (окраску некоторых иодидов см. в 17.6). Подобное поведение обнаруживают теллуриды, селениды, сульфиды и оксиды.

Таблица 31. Свойства галогенов

	Фтор F	Хлор Cl	Бром Br	Иод I
Порядковый номер элемента	9	17	35	53
Относительная атомная масса	18,998	35,453	79,904	126,904
Содержание в земной коре, %	$2{,}8 \cdot 10^{-2}$	0,19	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Температура плавления, °C	−219,6	−102,0	−7,3	+113,5
Температура кипения, °C	−187,5	−34,1	+58,8	+185,2
Плотность, г/см^3	1,11	1,57	3,14	4,94
	(для жидкой фазы при т. кип.)		(при 20 °C и нормальном давлении)	
Окраска в газообразном состоянии	Желтовато-зеленая	Желто-зеленая	Красно-коричневая	Фиолетовая
	возрастание интенсивности окраски →			
Взаимодействие с водой	Необратимая реакция	Обратимая реакция		Реакции нет
Растворимость в CS_2	Реакция	Растворяются		
Степень окисления	−I	−I +VII, +V, +III, +I	−I +V, +III, +I	−I +VII, +V, +III, +I
Реакционная способность по отношению к металлам и водороду	← возрастание			
к кислороду	возрастание →			
Галогеноводороды	HF	HCl	HBr	HI
кислотные свойства	Слабая кислота	Сильные кислоты		
устойчивость	← возрастание			
температура кипения, °C	+19,5	−85,1	−66,7	−35,4
Галогениды металлов, мало растворимые в воде	CaF_2, SrF_2, BaF_2, MgF_2, LiF(NaF), AlF_3, PbF_2	AgCl, TlCl, ($PbCl_2$), Hg_2Cl_2	AgBr, TlBr, $PbBr_2$, Hg_2Br_2	AgI, TlI, PbI_2, Hg_2I_2, HgI_2, BiI_3

17.2. ФТОР

Открытие. Фтор впервые выделен в свободном состоянии в 1886 г. (Муассан, Франция) при электролизе фторида калия в жидком фтороводороде.

Распространение в природе. Фтор встречается только в химически связанном виде, главным образом в минералах.

Минералы:

флюорит (плавиковый шпат) CaF_2
криолит $Na_3[AlF_6]$
фторапатит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$, или $Ca_5(PO_4)_3F$

Физиологическое действие. Фторапатит содержится в небольших количествах в костях и зубах. При употреблении питьевой воды, содержащей мало фтора, может развиваться кариес зубов.

Растворимые фториды ядовиты; многие органические соединения фтора, такие как фторуглероды CCl_2F_2, наоборот, абсолютно безвредны для человека, но есть и ядовитые соединения, например монофторуксусная кислота $CH_2F—COOH$.

Получение. 1. Электролиз фторида калия KF в жидком фтороводороде с применением специальных графитовых или никелевых анодов в аппаратах, изготовленных из магния или меди (на поверхности этих металлов образуется защитная фторидная пленка).

2. Нагревание некоторых фторидов, в которых степень окисления металла в катионе является неустойчивой для данного элемента, например фторида кобальта(III):

$$2CoF_3 = 2CoF_2 + F_2$$

Свойства (см. также табл. 31). Простое вещество фтор F_2 — желтовато-зеленый газ с очень резким запахом. Фтор — самый реакционноспособный неметалл; соединяется со всеми другими элементами, кроме He, Ne и Ar, и образует соответствующие фториды. Реагирует с водородом при низких, порядка —200 °С, температурах без взрыва. Вытесняет остальные галогены и кислород из их соединений с водородом и металлами, например разлагает воду:

$$2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2$$

Применение. Впервые фтор был использован в 1941 г. для получения UF_6 и далее для разделения изотопов урана по летучести их фторидов. Используется для фторирования органических соединений, для получения высокотемпературного пламени (например, при горении водорода во фторе достигается температура 3700 °С).

17.3. СОЕДИНЕНИЯ ФТОРА

Фтороводород HF — бесцветный газ с удушающе кислым запахом, образующий во влажном воздухе туман. При —19,6 °С сжижается. Ниже 90 °С фтороводород ассоциирован, например, до H_2F_2. Получают из фторидов, например технического флюорита, действием концентрированной серной кислоты:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$$

а также как побочный продукт в производстве суперфосфата из апатита (см. 15.10). Фтороводород разъедает стекло и другие силикаты с образованием газообразного SiF_4:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

Применяют для изготовления матового стекла и для получения других соединений фтора, например различных фторуглеродов и фторопластов.

Фтороводородная кислота — водный раствор фтороводорода, концентрированные растворы HF называют *плавиковой кислотой*. Промышленность выпускает 72 %-, 50 %- и 40 %-ые растворы. Это кислота средней силы. Фтороводородную кислоту хранят в полиэтиленовой посуде. Ядовита и вызывает болезненные ожоги и язвы. Применяют для изготовления надписей на стекле, для травления чугуна, для получения других соединений фтора.

Фториды — соединения элементов с фтором. **Фторид натрия** NaF — твердое вещество, т. пл. 922 °C. Ядовит. Предохраняет древесину от гниения; добавляется в небольших дозах в питьевую воду для предупреждения кариеса зубов. **Фторид кальция** CaF_2 (т. пл. 1403 °C) в природе встречается в виде минерала флюорита, в отличие от других галогенидов кальция CaF_2 мало растворим в воде. Используется в металлургии как компонент флюсов. **Гексафтороалюминат(III)** натрия $Na_3[AlF_6]$ встречается в природе в виде минерала криолита; в больших количествах синтезируется искусственно и используется как среда (в расплавленном состоянии) в производстве алюминия из Al_2O_3. Для всех щелочных элементов и для аммония известны комплексные гидродифториды, например $K[HF_2]$. О фторидах благородных газов см. разд. 18. Комплексные фторсодержащие кислоты: **тетрафтороборат(III) водорода** $H[BF_4]$ (см. 13.3) и **гексафторосиликат(IV) водорода** (гексафторокремниевая кислота) $H_2[SiF_6]$ (см. 14.5).

Обнаружение фторидов: сухой анализируемый образец нагревают с концентрированной H_2SO_4 в сухой пробирке; при наличии фторидов кислота перестает смачивать стекло и собирается в виде капель как вода на жирной поверхности.

17.4. ХЛОР

Открытие. Хлор впервые в свободном виде выделен в 1774 г. (Шееле, Швеция).

Распространение в природе. Хлор — одиннадцатый элемент по распространенности на Земле. Встречается только в связанном виде. Входит в состав многих минералов, содержится в виде ионов Cl^- в морской воде, из которой хлор переходит в соляные залежи.

Минералы:

галит (каменная соль) NaCl — карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$
сильвин KCl — каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$

Физиологическое действие. Хлорид-ионы Cl^- жизненно важны для всех живых организмов. Они участвуют в выработке желудочного сока и регулировании водного обмена.

Получение. 1. Основной промышленный способ — электролиз хлоридов щелочных металлов (см. 11.4) или хвостовых отходов хлороводородной кислоты, получаемых при хлорировании органических соединений.

2. Окисление хлороводорода воздухом в присутствии катализаторов — хлоридов меди(II) и железа(III) (*процесс Дикона*):

$$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$$

Способ также используется в промышленности.

3. Окисление хлороводорода перманганатом калия, оксидом марганца(IV), гипохлоритом кальция и др., например:

$$2KMnO_4 + 16HCl\ (\text{конц.}) = 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2$$

$$MnO_2 + 4HCl\ (\text{конц.}) = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

$$Ca(ClO)_2 + 4HCl\ (\text{конц.}) = CaCl_2 + 2H_2O + 2Cl_2$$

Эти способы применяют для получения хлора в лабораторных условиях.

Физиологическое действие. Газообразный хлор раздражающе действует на слизистую оболочку органов дыхания, разрушает легкие. Вдыхание в течение 1—2 ч воздуха, содержащего 0,05 % Cl_2, может привести к удушью и смерти. Хлор — первое боевое отравляющее вещество, примененное в 1915 г. Германией в боях под г. Ипр (Бельгия).

Свойства (см. также табл. 31). Простое вещество Cl_2 — желто-зеленый, негорючий газ с удушающим запахом, в 2,5 раза тяжелее воздуха. Умеренно растворим в воде (образуется «хлорная вода»). Хлор очень реакционноспособен, вытесняет бром и иод из их соединений с водородом и металлами; со многими элементами образует хлориды. Порошкообразные сурьма, мышьяк и раскаленное железо сгорают в газообразном хлоре, например:

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$$

Сплав томпак загорается в хлоре, а чистое золото реагирует спокойно с образованием $AuCl_3$.

Смеси газообразных хлора и водорода взрываются при нагревании или освещении:

$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl$$

При насыщении хлором холодного раствора щелочи получаются хлориды и гипохлориты:

$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaClO + H_2O$$

Углеводороды при действии Cl_2 образуют (по реакциям замещения или присоединения) соответствующие хлорпроизводные, например:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$

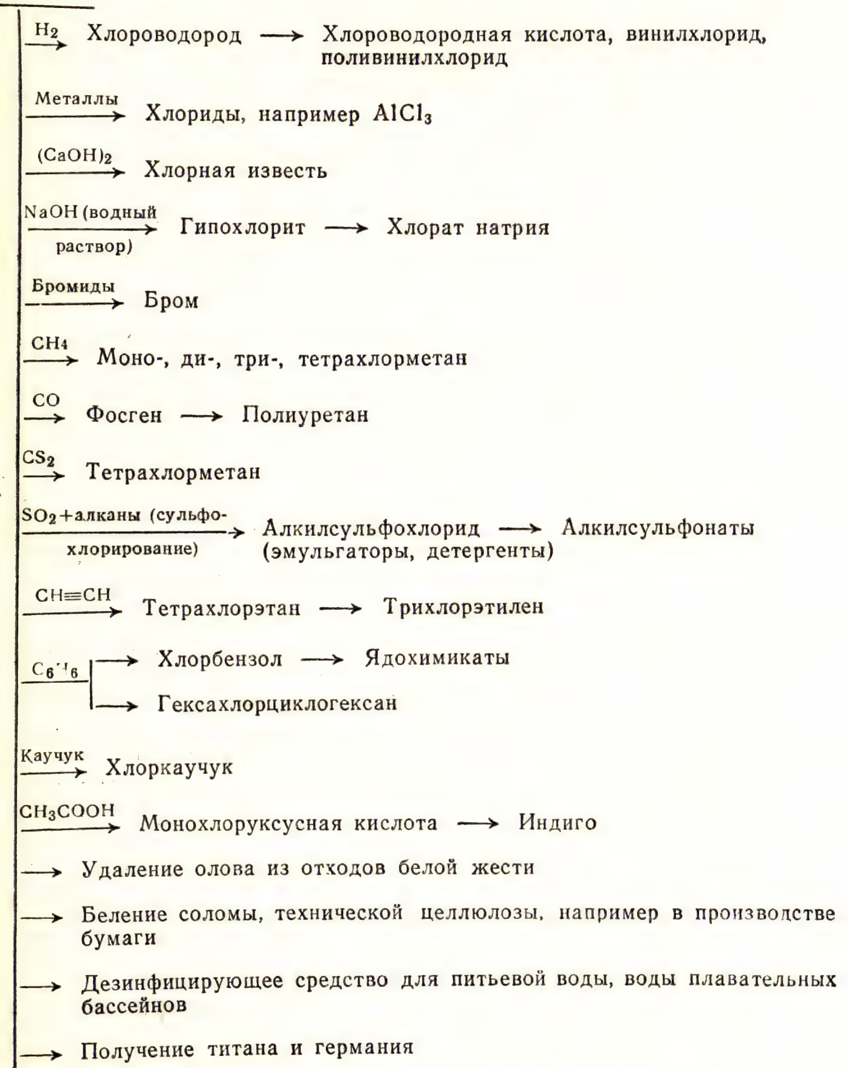
Скипидар загорается в атмосфере хлора. Влажный газообразный хлор обесцвечивает многие красители, особенно сильно на солнечном свету; это объясняется образованием неустойчивой хлорноватистой кислоты и разложением ее на свету на хлороводород и атомный кислород (сильнейший окислитель):

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl$$

$$HClO \xrightarrow{h\nu} HCl + O$$

Поэтому «хлорную воду» следует хранить в темных склянках (лучше в темноте).

Химические свойства хлора, а также области его применения иллюстрирует схема.



Применение. Хлор относится к продуктам основного химического производства (см. схему выше). Жидкий сухой хлор перевозят в железнодорожных цистернах и перекачивают по стальным трубопроводам; в продажу хлор поступает в стальных баллонах с вентилями из оловянно-цинковой бронзы.

17.5. СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА

Хлороводород HCl

Получение. 1. Прямой синтез путем сжигания водорода в хлоре:

$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl$$

2. Взаимодействие хлорида натрия с концентрированной серной кислотой при умеренном (реакция 1) или сильном нагревании (реакция 2):

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl \quad (1)$$
$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl \quad (2)$$

3. Хлорирование органических соединений, например бензола; выделяется как побочный продукт:

$$C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl$$

Свойства (см. также табл. 31). Бесцветный газ с сильным запахом. Гигроскопичный, во влажном воздухе образует туман. Хорошо растворяется в воде; водные растворы называются *хлороводородной кислотой* (концентрированный раствор — *соляная кислота*). В воде хлороводород полностью распадается на ионы:

$$HCl = H^+ + Cl^-; \qquad H^+ + H_2O = H_3O^+$$

При контакте с аммиаком образуется хлорид аммония, твердые частицы которого в воздухе создают белый дым:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Реагирует с ацетиленом под действием катализатора с образованием винилхлорида:

$$CH{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CHCl$$

Хлороводородная кислота — бесцветная жидкость, дымит на воздухе; в продажу поступает с содержанием ≈38 % HCl (*соляная кислота*). Хлороводородная кислота с содержанием 0,4—0,5 % HCl входит в состав желудочного сока. Окислительными свойствами не обладает (кислота-неокислитель), реагирует с неблагородными металлами с выделением газообразного водорода:

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2$$
$$(2Al + 6H_3O^+ = 2Al^{3+} + 3H_2)$$

При взаимодействии хлороводородной кислоты с сильными окислителями образуется газообразный хлор (см. 17.4, получение хлора).

Применение. Газообразный хлороводород служит сырьем в производстве хлороводородной кислоты, хлоридов и винилхлорида (далее переводимого в поливинилхлорид). Хлороводородная кислота используется при травлении металлов, в качестве паяльной жидкости ($Zn + HCl$), для извлечения металлов из руд, для получения хлоридов и хлора.

Хлориды

Хлориды — соединения элементов с хлором.

Минералогические и тривиальные названия некоторых хлоридов металлов:

$NaCl$ — галит, каменная соль, поваренная соль
KCl — сильвин
NH_4Cl — нашатырь
$HgCl_2$ — сулема, сублимат
Hg_2Cl_2 — каломель
$(NH_4)_2[SnCl_6]$ — розовая соль

Большинство хлоридов металлов хорошо растворимо в воде. Исключения составляют: $AgCl$, Hg_2Cl_2, $TlCl$, $PbCl_2$, в холодной воде они очень мало растворимы.

Обнаружение. Из растворов, содержащих ионы Cl^-, при подкислении азотной кислотой и добавлении раствора $AgNO_3$ выпадает белый хлопьевидный осадок $AgCl$, постепенно темнеющий на свету, который растворяется в растворе аммиака.

Кислородсодержащие кислоты и их соли

Перечень кислородсодержащих кислот хлора и их солей приведен в табл. 32.

Хлорная кислота $HClO_4$ — легкоподвижная взрывчатая жидкость, при умеренном разбавлении принимает маслообразную консистенцию. Весьма неустойчива. Водный раствор (72 %-ый, азеотропная смесь) кипит при 203 °C. Сильная кислота в водном растворе. Из растворов солей калия осаждает белый **перхлорат калия** $KClO_4$, который используется как аналитический реактив.

Хлорноватая кислота $HClO_3$ устойчива только в водном растворе при содержании ее до 40 %. **Хлораты** образуются при пропускании газообразного хлора через горячий раствор щелочи:

$$6NaOH + 3Cl_2 = NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O$$

Хлораты — сильные окислители. Так, при растирании смеси хлората калия с серой происходит взрыв (аналогичный опыт с фосфором *опасен для жизни!*); древесная лучина, погруженная в расплавленный хлорат, загорается с интенсивно дымящим пламенем. При нагревании хлораты (легче, чем перхлораты)

Таблица 32. Кислородсодержащие кислоты хлора и их соли

Кислота		Соль	
формула	название	формула	название
$HClO_4$	Хлорная кислота	M^IClO_4	Перхлорат
$HClO_3$	Хлорноватая кислота	M^IClO_3	Хлорат
$HClO_2$	Хлористая кислота	M^IClO_2	Хлорит
$HClO$	Хлорноватистая кислота	M^IClO	Гипохлорит

отдают свой кислород; разложение каталитически ускоряется MnO_2 (пиролюзит):

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

Хлорат калия (тривиальное название бертолетова соль) $KClO_3$ используется в производстве спичек, взрывчатых веществ и пиротехнических средств. **Хлорат натрия** $NaClO_3$ применяют как гербицидное средство для борьбы с сорняками.

Хлористая кислота $HClO_2$ известна только в разбавленном водном растворе, очень неустойчива. **Хлорит натрия** $NaClO_2$ используют как отбеливающее средство.

Хлорноватистая кислота $HClO$ существует только в разбавленном растворе; сама кислота и ее соли (гипохлориты) — сильные окислители. Образуется в «хлорной воде» (см. 17.4).

Гипохлорит натрия $NaClO$ и **гипохлорит калия** $KClO$ являются действующим началом белящего щёлока (*лабарракова вода*, *жавелевая вода*), образующегося при насыщении растворов $NaOH$ и KOH хлором на холоду, например:

$$2KOH + Cl_2 = KCl + KClO + H_2O$$

Белящий щёлок имеет запах хлорноватистой кислоты, выделяющейся вследствие гидролиза гипохлорита (неверно утверждение, что белящий щёлок пахнет хлором). Он обладает хорошими отбеливающими, дезинфицирующими и дезактивирующими свойствами; на его дезактивирующем действии основан метод обезвреживания цианидосодержащих сточных вод гальванических цехов.

Хлорная известь, получаемая в промышленности из хлора и гашеной извести $Ca(OH)_2$, представляет собой смесь гипохлорита кальция $Ca(ClO)_2$ с $CaCl_2$ и $Ca(OH)_2$. Применяют как отбеливающее и дезинфицирующее средство. Чистый гипохлорит $Ca(ClO)_2$ используется для дезактивации боевых отравляющих веществ.

Оксиды хлора

Гептаоксид дихлора Cl_2O_7 (ангидрид хлорной кислоты) — бесцветная летучая маслообразная жидкость. Взрывоопасен. Получают путем отнятия воды от хлорной кислоты с помощью P_4O_{10}:

$$4HClO_4 + P_4O_{10} = 2Cl_2O_7 + 4HPO_3$$

Диоксид хлора ClO_2 — желтый газ с острым характерным запахом. Взрывается при нагревании. Получают из хлората калия и концентрированной серной кислоты:

$$3KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3KHSO_4 + HClO_4 + H_2O + 2ClO_2$$

Оксид дихлора Cl_2O — бурый газ. Реагирует с водой с образованием хлорноватистой кислоты:

$$Cl_2O + H_2O = 2HClO$$

Взрывоопасен.

17.6. БРОМ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Открытие. Бром впервые обнаружен в морской воде в 1826 г. (Балар, Франция).

Распространение в природе. Бром в связанном виде сопровождает хлор во всех его месторождениях. Содержится в морской воде (отношение $Br^-:Cl^-$ равно 1 : 300).

Получение. 1. Промышленный способ — вытеснение хлором из бромидов, содержащихся, например, в хвостовых щёлоках калиевого производства:

$$MgBr_2 + Cl_2 = MgCl_2 + Br_2$$

2. Из бромидов, диоксида марганца и серной кислоты:

$$4KBr + MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + MnBr_2 + 2H_2O + Br_2$$

Способ используется в лабораторных условиях.

Свойства (см. также табл. 31). Простое вещество Br_2 — интенсивного темно-красного цвета жидкость, пары ее имеют резкий удушливый запах. Хорошо растворяется в хлороформе, сероуглероде и бензоле, мало растворяется в воде (образуется «бромная вода»).

Бром раздражающе действует на кожу и органы дыхания. Быстро разрушает древесину, резину. Вступает в реакции соединения со многими простыми веществами (образуются бромиды), вытесняет иод из иодидов, а сам вытесняется из бромидов хлором и фтором. С углеводородами по реакциям замещения и присоединения образует бромпроизводные.

Применение. Бром используется для получения бромидов и органических бромзамещенных соединений, например красного красителя эозина, бромсодержащих лекарственных средств, монобромэтана C_2H_5Br и 1,2-дибромэтана $BrCH_2CH_2Br$, которые добавля́ются в этилированный бензин для перевода свинца в летучий бромид свинца(II) $PbBr_2$.

Соединения брома. Соединения брома аналогичны соединениям хлора. **Бромоводород** HBr — бесцветный, дымящий во влажном воздухе, удушливо пахнущий газ. Вследствие меньшей (по сравнению с HCl) устойчивости бромоводород нельзя получить из бромидов обработкой их концентрированной серной кислотой. Чистый HBr получают, исходя из брома и влажного красного фосфора. При растворении в воде HBr образует **бромоводородную кислоту**; в продажу поступает 48 %-ая кислота (плотность 1,48 г/см^3), являющаяся азеотропной смесью HBr и воды с т. кип. 126 °С. **Бромид серебра(I)** AgBr — светло-желтое кристаллическое вещество, которое (в отличие от AgCl) с трудом переводится аммиаком в раствор. Бромиды и органические соединения брома используются как успокоительные лекарственные средства.

Бромноватистая кислота HBrO — жидкость с приятным ароматическим запахом, о чем свидетельствует наличие этого запаха у раствора, полученного насыщением бромом раствора гидроксида натрия (образуется гипобромит натрия NaBrO, который при гидролизе переходит в HBrO). **Бромиты** M^IBrO_2 — соли чрезвычайно неустойчивой **бромистой кислоты** $HBrO_2$, впервые полученной в 1959 г. Существование **перброматов** M^IBrO_4 и отвечающей им **бромной кислоты** $HBrO_4$ доказано только в 1968 г., причем бромная кис-

лота получена в виде 55 %-го водного раствора. Бромноватая кислота $HBrO_3$ и ее соли — броматы M^IBrO_3 — по свойствам аналогичны хлорноватой кислоте и хлоратам.

17.7. ИОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Открытие. Иод в свободном виде впервые был обнаружен в 1811 г. (Куртуа, Франция) в золе морских водорослей.

Распространение в природе. Иод значительно более редкий элемент, чем другие галогены (кроме астата). Содержится в виде иодата $NaIO_3$ в чилийской селитре $NaNO_3$, в морских водорослях и губках (в форме органических соединений).

Физиологическое действие. Иод для человека — жизненно важный элемент; при недостатке его в организме в щитовидной железе не образуется иодсодержащий гормон тироксин, вследствие чего развиваются специфические заболевания (зоб и др.). Поэтому поваренную соль NaCl «иодируют», т. е. добавляют в качестве примеси иодид натрия NaI.

Получение. 1. Обработка иодата (содержащегося в чилийской селитре) гидросульфитом натрия (промышленный способ):

$$2NaIO_3 + 5NaHSO_3 = 2Na_2SO_4 + 3NaHSO_4 + H_2O + I_2$$

2. Из иодсодержащей золы морских растений вытеснением хлором.

3. Нагревание смеси иодида калия, диоксида марганца и концентрированной серной кислоты (аналогично получению Br_2, см. 17.6). Способ применяется в лабораторных условиях.

Свойства (см. также табл. 31). Простое вещество I_2 — серо-черные, с металлическим блеском кристаллы с острым запахом. Очень летучее вещество (кристаллы иода могут полностью исчезнуть из открытого сосуда вследствие испарения). При медленном нагревании иод сублимируется; пары иода имеют интенсивно-фиолетовую окраску. При быстром нагревании или при нагревании в запаянном сосуде плавится, превращаясь в черную жидкость. Хорошо растворяется в этаноле с образованием коричневого раствора («иодная настойка»), а также в сероуглероде и хлороформе (растворы фиолетового цвета) и в бензоле (красная окраска раствора). В воде иод очень мало растворим, но легко переходит в бесцветный раствор иодида калия, окрашивая его в бурый цвет («иодная вода»), отвечающий образованию комплексного иона $[I(I)_2]^-$, или упрощенно I_3^-. Из «иодной воды» иод извлекается с помощью выше названных органических растворителей.

Иод менее реакционноспособен, чем фтор, хлор и бром, последние вытесняют иод из иодидов, например:

$$2NaI + Br_2 = 2NaBr + I_2; \qquad 2I^- + Br_2 = 2Br^- + I_2$$

Тем не менее иод очень агрессивен; реагирует со многими простыми веществами, образуя иодиды, разрушает резину и т. п. При взаимодействии с тиосульфатом натрия дает иодид и тетратионат натрия:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

Эта реакция лежит в основе аналитического метода, называемого иодометрией.

Обнаружение. Свободный иод окрашивает крахмал в интенсивно-синий цвет; соединения иода с крахмалом не реагируют.

Применение. Иод используется в производстве лекарств и в химическом анализе.

Соединения иода. Соединения иода аналогичны соединениям брома. **Иодоводород HI** еще более неустойчив, чем HBr. Он образуется при взаимодействии иода с влажным красным фосфором:

$$2P + 3I_2 = 2PI_3$$

$$PI_3 + 3H_2O = 3HI + H_3PO_3$$

Водный раствор HI, называемый **иодоводородной кислотой**, проявляет сильные кислотные свойства.

Иодиды интенсивно окрашены: AgI — светло-желтый, TlI — желтый, PbI_2 — интенсивно-желтый, HgI_2 — темно-красный, BiI_3 — черно-коричневый. Указанные иодиды мало растворимы в воде; AgI растворим меньше, а KI растворим больше, чем соответствующие бромиды.

Кислородсодержащие кислоты иода: **иодноватая кислота** HIO_3 (соли **иодаты**); **иодная кислота** H_5IO_6 (соли **периодаты**); все соединения существуют в виде белых кристаллов.

Пентаоксид дииода I_2O_5 (ангидрид иодноватой кислоты) — белые кристаллы. Достаточно устойчив при комнатной температуре, но при нагревании разлагается на иод и кислород; окисляет монооксид углерода CO в диоксид CO_2.

17.8. АСТАТ

Астат At — короткоживущий радиоактивный элемент, период полураспада изотопа ^{210}At равен 8,3 ч. В земной коре содержится не более 30 г астата. Т. пл. ≈ 300 °C, т. кип. ≈ 370 °C. По химическим свойствам (соединениям) астат похож и на иод, и на полоний.

18. ЭЛЕМЕНТЫ VIIIA ГРУППЫ

Элементы и их символы: гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe, радон Rn. Групповое название элементов VIIIA группы — *благородные газы.*

Открытие. Гелий обнаружен в 1868 г. методом спектрального анализа солнечного излучения (Локьер и Франкленд, Англия; Жансен, Франция); на Земле гелий был найден в 1894 г. в минерале клевеите (Рамзай, Англия). Остальные стабильные благородные газы открыты на Земле в период 1892—1897 гг. (Рамзай, Рэлей и др., Англия). Радиоактивные изотопы радона обнаружены только в XX в.

Распространение в природе. Все благородные газы присутствуют в воздухе; на 100 л воздуха приходится 932 мл Ar; 1,5 мл Ne; 0,5 мл He; 0,11 мл Kr и 0,008 мл Xe. Радон содержится в водах некоторых минеральных источников. Гелий обнаруживается во всех природных газах и в радиоактивных минералах (клевеит, т. е. уранинит, богатый лантаноидами). Из ядер гелия состоит на 36 % (масс.) Солнце.

Таблица 33. Свойства благородных газов

	Гелий He	Неон Ne	Аргон Ar
Порядковый номер элемента	2	10	18
Относительная атомная масса	4,003	20,180	39,948
Содержание в земной коре, %	$4{,}2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$
Температура плавления, °С	—272,1*	—248,6	—189,4
Температура кипения, °С	—268,9	—246,1	—185,9
Плотность при нормальных условиях, г/л	0,18	0,9	1,78
Степень окисления	0	0	0

	Криптон Kr	Ксенон Xe	Радон Rn
Порядковый номер элемента	36	54	86
Относительная атомная масса	83,80(1)	131,29(2)	222,018
Содержание в земной коре, %	$1{,}9 \cdot 10^{-8}$	$2{,}4 \cdot 10^{-9}$	$6{,}2 \cdot 10^{-16}$
Температура плавления, °С	—157,2	—111,8	—71,0
Температура кипения, °С	—153,4	—108,1	—62,0
Плотность при нормальных условиях, г/л	3,74	5,89	9,96
Степень окисления	0, +II, +IV	0, +II, +IV, +VI, +VIII	0

* При 2,5 МПа (≈25 атм).

Получение. Из воздуха с помощью фракционной конденсации и перегонки, адсорбцией на активном угле или силикагеле. Кругооборотные газы в синтезе аммиака постепенно обогащаются аргоном и его можно выделить.

Свойства (см. также табл. 33). Бесцветные газы, не имеющие запаха и вкуса. Умеренно растворимы в воде. Изотопы ^{3}He и ^{4}He — единственные вещества, которые при температурах, близких к абсолютному нулю, остаются жидкими.

Гелий — наиболее трудно сжижаемый из всех газов. Жидкий гелий существует в двух модификациях: **гелий I**, который ведет себя как обычная жидкость, и **гелий II** — сверхтеплопроводная и сверхлетучая жидкость. Гелий II проводит теплоту в 10^7 раз лучше, чем гелий I (и в 1000 раз лучше, чем серебро). Он практически не имеет никакой вязкости, мгновенно проходит через узкие капилляры, самопроизвольно переливается через стенки сосудов в виде тонкой пленки. Атомы He в сверхтекучем состоянии ведут себя почти так же, как электроны в сверхпроводниках.

Неон из всех газов обладает наивысшей вязкостью; жидкий неон, в противоположность жидким гелию и аргону, имеет особенно высокую плотность. Наиболее устойчивым изотопным нуклидом радона является ^{222}Rn, период полураспада 3,8 сут.

Криптон, вдыхаемый в смеси с кислородом, вызывает глубокую потерю сознания.

В химическом отношении благородные газы чрезвычайно инертны. Соединения благородных газов известны только с 1962 г. Тяжелые благородные газы (Kr, Xe, Rn) в подходящих условиях реагируют со фтором и образуют фториды в степенях окисления от (+II) до (+VIII). По реакциям замещения из них можно получить кислородные соединения.

α-Распад. Некоторые радиоактивные вещества, распадаясь, испускают α-частицы, которые представляют собой ядра атомов гелия. Из этих частиц на ≈20 % состоят космические лучи.

Применение. Легкие благородные газы (He, Ne, Ar) используют как наполнители газосветных трубок и ламп дневного света, криптоном и аргоном заполняют обычные лампы накаливания (90 % Ar, 10 % N_2) для удлинения срока их службы и увеличения яркости свечения. Благородные газы применяются также в ионных фотоэлементах. Ксенон вследствие близости его спектра к спектру солнечного света используется для искусственного освещения при фотографировании. Гелий благодаря абсолютной негорючести служит для наполнения аэростатов и создания «искусственного воздуха» — газовой смеси (обычно 80 % He и 20 % O_2 по объему) для дыхания при глубоководных погружениях. Аргон используется при сварке для создания защитной атмосферы, при получении титана и циркония. Неон находит применение как хладоагент в технике низких температур.

Соединения ксенона. Наибольшее число соединений получено для ксенона. **Дифторид ксенона** XeF_2 образуется при прямом синтезе из простых веществ под действием тлеющего электрического разряда. XeF_2 — белые кристаллы, т. пл. 140 °C. При нагревании диспропорционирует с образованием, в частности, белых кристаллов **тетрафторида ксенона** XeF_4:

$$2XeF_2 = Xe + XeF_4$$

Гексафторид ксенона XeF_6 получают при многочасовом нагревании газовых смесей Xe и F_2 при 6 МПа (60 атм) и 300 °C; продукт может содержать примеси XeF_4 и дифторида дикислорода O_2F_2. Гексафторид ксенона — белое твердое вещество, плавящееся при 46 °C в светло-желтую жидкость. Получен (предположительно) также **октафторид ксенона** XeF_8. Из фторидов удается получить оксиды, например **триоксид ксенона** XeO_3:

$$6XeF_4 + 12H_2O = 4Xe + 3O_2 + 2XeO_3 + 24HF$$

Триоксид ксенона является кислотным оксидом, ему соответствует, например, соль **ксенат(VI) бария** Ba_3XeO_6, представляющая собой малорастворимые белые кристаллы. Известен также **октагидрат ксената(VIII) натрия** $Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$. **Тетраоксид ксенона** XeO_4 — желтое твердое вещество. **Дихлорид ксенона** $XeCl_2$ — белые кристаллы, устойчивые в отсутствие воды до 80 °C.

19. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА *df*-ЭЛЕМЕНТОВ

К *df*-элементам относятся все элементы побочных групп Периодической системы (группы IБ — VIIIБ), включая лантаноиды и актиноиды.

Степень окисления. Элементы побочных групп в своих соединениях проявляют, как правило, разнообразные положительные степени окисления, за

редкими исключениями (в некоторых комплексах центральные атомы *df*-элементов имеют отрицательные степени окисления). Как и для элементов главных групп, максимальное положительное значение степени окисления определяется номером группы; однако есть два важных исключения.

1. Для элементов IБ группы (Cu, Ag, Au) характерна степень окисления более (+I), по-видимому, потому, что не только электроны внешнего энергетического уровня участвуют в образовании химических связей.

2. Из элементов VIIIБ группы (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) степень окисления (VIII) достигается только в соединениях рутения Ru и осмия Os; остальные элементы проявляют более низкие степени окисления.

Химическое поведение. Свойства соединений элементов побочных групп в тем большей степени аналогичны свойствам соединений элементов главных групп, чем ближе элементы побочных групп располагаются к одной из вертикалей, отделяющих *df*-элементы от соответственно *s*- и *p*-элементов в Периодической системе. Самые похожие на элементы главных групп — это элементы IIIБ и IIБ групп (первые примыкают к *s*-элементам IIA группы, а вторые — к *p*-элементам IIIA группы). При переходе от группы IVБ к группе VIIБ сходство с элементами главных групп уменьшается, для элементов VIIIБ группы оно совсем исчезает и снова проявляется у элементов IБ группы.

Все элементы побочных групп в свободном виде являются металлами; для соединений многих элементов этих групп свойственны амфотерные свойства. Оксиды в высоких степенях окисления (от +V до +VII) проявляют в большей степени кислотные свойства, элементы Б групп входят как кислотообразующие элементы в состав различных хроматов, ванадатов, молибдатов, манганатов и др. Большинство соединений элементов побочных групп окрашено.

20. ЭЛЕМЕНТЫ IБ ГРУППЫ

20.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы и их символы: медь Cu, серебро Ag, золото Au.

Степень окисления. Для меди характерны степени окисления (+I) и (+II), степень окисления (+II) более устойчива. Серебро в большинстве своих соединений проявляет степень окисления (+I), известны некоторые

Таблица 34. Свойства элементов IБ группы

	Медь Cu	Серебро Ag	Золото Au
Порядковый номер элемента	29	47	79
Относительная атомная масса	63,546	107,868	196,967
Содержание в земной коре, %	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Температура плавления, °С	1083	961	1063
Плотность при 20 °С, г/см³	8,95	10,54	19,32
Степень окисления	+I; +II	+I; (+II)	+I; +III

соединения серебра (+II). Для золота характерны степени окисления (+I) и (+III).

Свойства. Медь, серебро и золото — металлы, известные с глубокой древности.

Некоторые свойства элементов IБ группы представлены в табл. 34.

20.2. МЕДЬ

Распространение в природе. Самородная медь встречается редко, в основном медь находится в земной коре в виде сульфидов. Медистые песчаники и сланцы не представляют собой одной конкретной руды, они являются битумообразным мергелем, в котором равномерно распределено несколько различных руд меди.

Минералы:

халькопирит, медный колчедан $(CuFe)S_2$	куприт, красная медная руда Cu_2O
борнит, цветной медный колчедан $(Cu_3Fe)S_3$	малахит $Cu_2CO_3(OH)_2$
халькозин, медный блеск Cu_2S	азурит $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$

Для растений медь — важнейший микроэлемент. Веществом, окрашивающим кровь моллюсков, является органическое соединение меди гемоцианин.

Получение. 1. Восстановление оксидных руд коксом.

2. Из сульфидных руд; металлургический процесс состоит в следующем. Сульфидные руды переплавляют в шахтных печах на медный штейн (Cu_2S, FeS и другие слуьфиды, например NiS и Ag_2S). Из него производят *черновую медь*:

$$Cu_2S + O_2 = 2Cu + SO_2$$

Процесс проводят в конверторах при вдувании воздуха через фурмы; отходящий газ SO_2 подают на производство серной кислоты. Из черновой меди путем переплавки ее в окислительной атмосфере получают *рафинированную медь*, пригодную для большинства технических целей. Для получения особо чистого металла проводят очистку электролитическим способом (побочными продуктами будут серебро, селен, сульфат никеля и др.); подробнее см. 8.9.

3. Восстановление меди из растворов солей с помощью цинка, железа или алюминия, например:

$$CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu; \qquad Cu^{2+} + Zn = Zn^{2+} + Cu$$

Таким способом получают порошкообразную медь.

Флотация. Обычно руды перед выплавкой из них металла отделяют от пустой породы — обогащение руды. Наиболее эффективное обогащение руды достигается флотацией.

Флотация (флотационное обогащение) — это способ разделения мелкоизмельченной смеси веществ, основанный на различной смачиваемости компонентов смеси. Смесь, подлежащая разделению, например руда и пустая порода, взмучивается в воде, содержащей флотационные реагенты — коллектор (собиратель) и пенообразователь. Коллектор адсорбируется на поверхности одного из компонентов смеси (чаще всего частицы минерала) и тем самым делает его гидрофобным. При продувании воздуха через суспензию образуется пена, в которой собирается ставший гидрофобным компонент (полезный минерал), а другой компонент смеси (пустая порода) осаждается на

дно реактора. В качестве коллекторов используют ксантогенаты, а в качестве пенообразователей — поверхностно-активные вещества. Путем чередования введения гидрофобных и гидрофильных добавок можно почти полностью разделить смесь сходных минералов.

Физические свойства (см. также табл. 34). Блестящий, мягкий металл, имеющий красноватую окраску. Хорошо подвергается ковке, после ковки становится твердым, а после закалки — мягким. Медь — второй (после серебра) металл по тепло- и электропроводимости. Имеет хорошие литейные свойства, однако процессы сварки и литья на воздухе затрудняются из-за легкости окисления меди кислородом.

Химические свойства. При прокаливании на воздухе медь образует черный хрупкий оксид меди(II) CuO; зеленый налет («патина») на медных изделиях и крышах отвечает гидроксиду-сульфату меди.

Медь — электроположительный (благородный) металл, в электрохимическом ряду напряжений стоит после водорода, поэтому переводится в раствор только кислотами-окислителями. При взаимодействии с азотной кислотой различной концентрации образуется смесь нитрозных газов, а с горячей концентрированной серной кислотой — диоксид серы. Медь можно перевести в раствор также обработкой растворами $FeCl_3$ или $CuCl_2$:

$$Cu + 2FeCl_3 = CuCl_2 + 2FeCl_2$$

С помощью раствора полисульфидов медь окрашивается в цвета от бурого до черного (окрашивание медных изделий «под старину»).

Применение. Медь используется как проводник в электротехнике, для изготовления охлаждающих труб, различных емкостей; Cu — основная составная часть анодов для меднения. Большое количество меди идет на изготовление сплавов.

Сплавы:

латунь (60—90 %, чаще 65 % Cu + Zn; при содержании меди более 80 % — сплав *томпак*);

бронзы — содержат Cu и еще один или несколько (в многокомпонентных бронзах) металлов. В соответствии с добавкой различают оловянную бронзу (часто называют просто бронза, до 10 % Sn), алюминиевую бронзу (до 11 % Al), свинцовую бронзу (8—25 % Pb, 5—10 % Sn), бериллиевую бронзу (до 5 % Be), а также марганцевую и кремниевую бронзы; так называемая «фосфорная бронза» — это бронза, дезоксидированная фосфором (содержит $\leq$0,5 % P);

литейная бронза (Cu + до 11 % Sn + до 5 % Zn);

нейзильбер (45—67 % Cu + 12—45 % Zn + 10—26 % Ni);

твердый припой (Cu + 1 — 70 % Ag), плавится в интервале температур 600—1000 °С;

сплав Деварда (50 % Cu + 45 % Al + 5 % Zn), используется в лаборатории как восстановитель;

к сплавам сопротивления (электрическое сопротивление почти не зависит от температуры) относятся *манганин* (82—84 % Cu + 12—15 % Mn + + 2—4 % Ni), *константан* (57 % Cu + 41 % Ni + 1 % Fe + 1 % Mn), *никелин* (56 % Cu + 31 % Ni + 13 % Zn).

Меднение. Проводится гальваническим способом. Часто используется для получения подслоя в никелировании, однако применяется и для других целей (гальвано-

пластика в технологии печати). Электролиты меднения: сульфатный, состоящий из сульфата меди(II) и серной кислоты, и цианидный, включающий соли натрия — дицианокупрат(I), цианид, карбонат и тиосульфат.

Латунирование. Проводится гальваническим способом. Часто применяют для получения декоративного слоя на изделиях, например на металлических корпусах светильников. В состав электролита входят дицианокупрат(I), тетрацианоцинкат(II), цианид и карбонат натрия, а также немного оксида мышьяка(III) в качестве полирующей добавки.

20.3. СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ

Соединения меди(I)

Соединения меди(I) на воздухе почти всегда переходят в соединения меди(II); устойчивы только цианид (белый), тиоцианат (белый), иодид (белый), сульфид (черный) и оксид (красный).

Оксид меди(I) Cu_2O — красный порошок, выпадает в осадок из фелинговой жидкости при обнаружении альдегидов. Ранее применяли для изготовления выпрямителей, сегодня используется только для окраски стекла и эмалей. **Хлорид меди(I)** $CuCl$ — белый порошок, не растворимый в воде.

Соединения меди(II)

Кристаллогидраты солей меди(II) (аквакомплексы) обычно окрашены в голубой или зеленый цвет, безводные соли — белые, оксид и сульфид — черные.

Из растворов, содержащих катионы меди(II), железо и цинк осаждают медь в виде красно-коричневого порошка. Аммиачная вода окрашивает растворы солей меди(II) в интенсивно-синий цвет, присущий катиону тетраамминмеди(II) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Иодид меди(II) неустойчив и при попытке его получения превращается в устойчивый иодид меди(I):

$$2CuI_2 = 2CuI + I_2$$

Аналогично разлагается **цианид меди(II)**:

$$2Cu(CN)_2 = 2CuCN + C_2N_2$$

Сульфат меди(II) $CuSO_4$ (белого цвета) кристаллизуется с пятью молекулами воды. Кристаллогидрат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ **(медный купорос)** — кристаллы голубого цвета, хорошо растворимые в воде. При нагревании вода отщепляется до того, как начинает разлагаться безводный сульфат меди(II). Безводный $CuSO_4$ при действии воды (даже в следовых количествах) снова окрашивается в голубой цвет, что используется для обнаружения воды, например, в спиртах. Медный купорос применяют как средство защиты растений (в смеси с известковым молоком) от виноградной тли. Кроме того, он служит компонентом электролитических ванн для меднения и составной частью прядильных растворов в производстве ацетатного волокна.

Гидроксид меди(II) $Cu(OH)_2$ выпадает в виде голубого хлопьевидного осадка из растворов Cu^{2+} при добавлении щелочей, при нагревании быстро разлагается до черного **оксида меди(II)** CuO. **Хлорид меди(II)** $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ — зеленые или голубовато-зеленые кристаллы; концентрированный раствор хлорида меди(II) имеет зеленую окраску, разбавленный раствор — голубую. **Нитрат меди(II)** $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ используется для создания искусственной

патины на медных изделиях. **Сульфид меди(II)** CuS выпадает в виде черного осадка даже из кислых растворов Cu^{2+} при действии сероводорода. Смесь **гидроксоацетатов меди(II)** — сырье для производства медных красок (смесь, известная под названием ярь-медянка). **Карбонат, ортофосфат и арсенит меди(II)** (последний чаще в составе так называемой швейнфуртской зелени, включающей ацетат-ионы) осаждаются в результате обменных реакций из водного раствора в виде голубого или зеленого осадков.

Обнаружение. Соединения меди окрашивают пламя газовой горелки, особенно после смачивания их хлороводородной кислотой в интенсивно-голубой или зеленый цвет. Соли меди(II) окрашивают в темно-синий цвет аммиачную воду.

20.4. СЕРЕБРО

Распространение в природе. Серебро встречается в самородном виде, но редко, чаще — в виде сульфида как спутник свинцового блеска и медного колчедана.

Минералы:

аргентит (серебряный блеск) Ag_2S
пираргирит (сурьмяносеребряная обманка) $Ag_3[SbS_3]$
прустит (мышьяковосеребряная обманка) $Ag_3[AsS_3]$

Получение. 1. Извлечение из сульфидной руды цианидным способом. Аргентит обрабатывают раствором цианида натрия и из раствора образовавшейся комплексной соли осаждают серебро с помощью цинковой пыли:

$$Ag_2S + 4NaCN = 2Na[Ag(CN)_2] + Na_2S$$

$$2Na[Ag(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Ag$$

Очистку серебра проводят методом электролитического рафинирования; электролит $AgNO_3$.

2. Извлечение из серебросодержащего чернового свинца («веркблея») жидким цинком с последующей отгонкой в окислительной атмосфере пламенной печи цинка и остаточного свинца; отгонку проводят до тех пор, пока не произойдет разрыв поверхностной пленки свинцового глёта и появление металлического блеска чистого серебра.

3. Плавление из анодных шламов электролитического рафинирования меди, никеля и свинца с последующей гальванической очисткой выделенного серебра; электролит $AgNO_3$.

Свойства (см. также табл. 34). Белый с характерным «серебристым» отливом мягкий пластичный металл. Из всех металлов обладает наилучшей электро- и теплопроводностью. Реагирует с сероводородом с образованием черного сульфида серебра(I):

$$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O$$

Этой реакцией объясняется потемнение серебряных изделий на воздухе; потемнение серебряных изделий можно предотвратить гальваническим покрытием родием. Серебро — благородный металл, поэтому взаимодействует только с кислотами-окислителями (азотной кислотой, горячей концентрированной серной кислотой).

Применение. Серебро — ювелирный и монетный металл. Используется также для изготовления зеркал, электрических контактов и химической посуды, в качестве анода при серебрении, для получения солей серебра, предназначенных, в частности, для фотографических целей.

Сплавы. Поскольку серебро слишком мягкое, то его во многих целях, например для изготовления ювелирных изделий, используют в виде сплавов с медью. Проба серебра (количественное выражение содержания его в сплаве), равная 1000, соответствует абсолютно чистому серебру, проба 900 — сплаву состава 90 % Ag + 10 % Cu. Так называемый *серебряный припой* содержит медь, цинк и серебро. Амальгама серебра используется в зубном протезировании.

Серебрение. Металлы «серебрят» — покрывают серебром — гальваническим методом. В состав электролитических ванн входят дицианоаргентат(I) натрия $Na[Ag(CN)_2]$, цианид натрия и карбонат натрия, а также органические соединения серы и селенит натрия в качестве полирующих добавок. «Покрытие 90» (тяжелое серебрение) отвечает наличию на двенадцати столовых ложках и вилках 90 г серебра, что соответствует толщине покрытия 36,7 мкм.

Зеркальные покрытия. Наносятся в виде слоя серебра на изделия из стекла и пластмасс для изготовления различных зеркал или получения токопроводящего слоя. При изготовлении зеркальных серебряных покрытий поверхность предварительно обезжиривают, раствор смеси глюкозы и формальдегида и аммиачный раствор нитрата серебра(I) нагревают и одновременно распыляют на подготовленную поверхность; образуется серебряное зеркало. Уравнение реакции с участием формальдегида:

$$HCHO + 2[Ag(NH_3)_2]NO_3 + H_2O = HCOOH + 2Ag + 2NH_4NO_3 + 2NH_3$$

Такие реакции в химии называют реакциями «серебряного зеркала».

20.5. СОЕДИНЕНИЯ СЕРЕБРА

Большинство соединений серебра не имеют окраски; чувствительны к свету, поэтому их следует хранить в темных склянках. Менее благородные металлы, а также ртуть осаждают серебро из растворов его солей в виде черного порошка или в форме вытянутых кристаллов. На коже соли серебра оставляют черные, трудно удаляемые следы.

Нитрат серебра(I) $AgNO_3$ — белые, хорошо растворимые в воде кристаллы. Образуется при взаимодействии серебра с азотной кислотой. Применяют для получения других соединений серебра и как медицинский препарат («ляпис»).

Хлорид $AgCl$ (белый), **бромид** $AgBr$ (желтовато-белый) и **иодид серебра(I)** AgI (желтый) выпадают при смешивании растворов нитрата серебра(I) и соответствующего галогенида в виде творожистых осадков. Очень мало растворимы в воде, растворимость понижается от хлорида к иодиду. Применяют как светочувствительные вещества в фотографии.

Оксид серебра(I) Ag_2O выпадает из растворов солей серебра при действии щелочей в виде коричневого осадка. Аммиак переводит Ag_2O в **катион диамминсеребра(I)** $[Ag(NH_3)_2]^+$; подобный катион образуют все растворимые и некоторые малорастворимые соли серебра (последние за счет комплексообразования переходят в раствор). Раствор, содержащий $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ («аммиачный раствор нитрата серебра»), используется для получения серебряных зеркальных покрытий с помощью глюкозы и других

альдегидов. При длительном стоянии из раствора $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ выпадают черные хлопья сильно взрывчатого **нитрида серебра** Ag_3N (приблизительная формула), поэтому аммиачные растворы солей серебра не подлежат длительному хранению.

Сульфид серебра(I) Ag_2S выпадает из раствора солей серебра при действии сероводорода в виде черного осадка; именно Ag_2S обеспечивает «темнение под старину» новых серебряных изделий с помощью раствора полисульфида калия. Слой Ag_2S можно удалить с поверхности серебряных предметов погружением их в сернокислый раствор тиокарбамида, при этом выделяется H_2S, а серебро переходит в раствор в виде тиокарбамидного комплекса.

Обнаружение. Растворимые соли серебра образуют белый творожистый осадок хлорида серебра(I) с азотнокислым раствором хлорид-ионов (HCl, NaCl).

Черно-белая фотография. Светочувствительный слой представляет собой галогениды серебра (бромид или хлорид), равномерно распределенные в желатине; специально вводимые органические сенсибилизаторы делают этот слой чувствительным не только к синей и фиолетовой областям спектра, но также к зеленой, желтой и красной спектральным областям.

Экспонирование объекта при его достаточной освещенности способствует разложению солей серебра (до металла), в результате в светочувствительном слое создается скрытое (невидимое) изображение. Для проявления изображения, т. е. перевода его в видимое состояние, светочувствительный слой обрабатывают в специальном растворе — проявителе (щелочной раствор гидрохинона, 4-аминофенола и т. п., см. 38.4). При этом на участках слоя, на которые попал при экспонировании свет в результате каталитического действия серебра, протекает реакция восстановления галогенида серебра до черного серебра, например:

$$HO-C_6H_4-OH + 2AgBr + 2NaOH \longrightarrow O{=}C_6H_4{=}O + 2NaBr + 2H_2O + 2Ag$$

Для удаления оставшегося галогенида серебра светочувствительный слой после промывания закрепляют раствором тиосульфата натрия, содержащего гидросульфит- и некоторые другие анионы (так называемый фиксажный раствор). При этом соли серебра переходят в раствор:

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$$

Из отработанных фиксажных растворов выделяют серебро осаждением цинковой пылью. После фиксирования изображения фотоматериал хорошо промывают для предотвращения пожелтения. Полученное изображение представляет собой негатив оригинала, который используют для изготовления позитивных копий с помощью подобного процесса проявления.

Цветная фотография. Три светочувствительных слоя фотоматериала содержат, наряду с бромидом серебра(I), цветообразователь, а также сенсибилизаторы. Верхний (без сенсибилизаторов) слой чувствителен только к синей области спектра, а средний и нижний слои — к зеленой и красной спектральным областям. Между верхним и средним слоями располагают слой с коллоидным серебром в качестве цветоразделительного фильтра, тем самым обеспечивается защита нижних слоев от воздействия голубого света. При проявлении изображения с помощью, например, *п*-диэтиламиноанилина (см. 38.4), на засвеченных местах образуется черное серебряное изображение и одновременно осаждается продукт окисления проявителя. Они соединяются в проявленных участках с одним из цветообразователей и дают в верхнем слое желтый, в среднем — темно-синий и в нижнем — сине-зеленый органический краситель. Затем изображение вносят в раствор отбеливателя, основной составной частью которого является гексацианоферрат(III) калия, при этом черное серебро переходит в белый

гексацианоферрат(II) серебра(I):

$$4Ag + 4K_3[Fe(CN)_6] = 3K_4[Fe(CN)_6] + Ag_4[Fe(CN)_6]$$

Эту комплексную соль, а также оставшийся незасвеченным бромид серебра(I) удаляют с изображения при его последующем фиксировании в тиосульфатном растворе. Таким образом, цветной негатив состоит из дополнительных цветов, например сине-зеленая окраска оригинала на негативе в верхнем слое будет желтой и в среднем слое — темно-красной; обе окраски при копировании дают чистый красный цвет. С цветных негативов, используя цветокорректирующие фильтры, изготавливают позитивные копии с естественной окраской оригинала.

При работе с обращаемой пленкой можно сразу получить позитив, обрабатывая фотоматериал в черно-белом проявителе (на засвеченных местах образуется черное серебряное изображение без красителя). Затем после промывки пленку засвечивают дозированным белым светом, проявляют в цветном проявителе, отбеливают, фиксируют по цветному способу и тщательно промывают. Цветопередача окраски оригинала в этом случае на изображении будет естественной, поскольку она определяется только экспонированием при съемке. В обращаемых пленках используются красители со специальными спектральными свойствами, так что обычный негативный фотоматериал не подлежит процессам обработки обратимого проявления.

20.6. ЗОЛОТО И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Распространение в природе. Золото встречается преимущественно в виде самородков. Рудное («жильное») золото находится в первичных месторождениях, а россыпное («промывное») золото — во вторичных месторождениях (речной песок). В морской воде содержится только 10 мг/м^3 золота, промышленная добыча золота из этого источника пока не выгодна.

Получение. 1. Промывка породы, содержащей золото.

2. Извлечение из породы амальгамным способом. Процесс основан на способности ртути растворять золото с образованием амальгамы; при нагревании ртуть легко отгоняется, а золото остается.

3. Извлечение из породы цианидным способом. Породу обрабатывают раствором цианида натрия при подаче кислорода (воздуха), при этом золото переходит в раствор в виде комплексной соли:

$$4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

Из раствора золото осаждают с помощью цинковой пыли и очищают электролитическим методом (электролит $H[AuCl_4] + HCl$).

Свойства (см. также табл. 34). Желтый мягкий металл с очень хорошей электрической и тепловой проводимостью. Самый ковкий и пластичный металл; может быть прокатан в фольгу до толщины 0,1 мкм (такая фольга просвечивается в проходящем свете).

На воздухе золото абсолютно устойчиво.

Реагирует с хлором, бромом, с царской водкой образует комплексное соединение, растворимое в воде (см. ниже):

$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

Применение. Золото — ювелирный металл. Слитки золота обеспечивают бумажные деньги. Используется также в зубной технике, для крашения фарфора и стекла, для тиснения на книгах, для изготовления электрических контактов, например в микроэлектронике, для получения соединений золота и золочения.

В ювелирном деле чаще всего используются сплавы золота с серебром и медью (из-за мягкости чистого золота). Проба золота оценивается, исходя из 1000 единиц — чистое, «червонное» золото, что отвечает 24 каратам (карат — ранее применяемая мера массы драгоценных камней); так, проба золота 333 соответствует 8 каратам.

Золочение — покрытие изделий тонким слоем золота. Осуществляется накатыванием фольги или гальваническим методом с использованием электролита, содержащего дицианоаурат(I) калия и цианид калия.

Соединения золота. Соединения золота(III) значительно более устойчивы, чем соединения золота(I). Простые соли золота почти не известны; в водном растворе всегда образуются комплексные соединения золота. Из золотосодержащих растворов действием хлорида олова(II) можно получить интенсивно окрашенный в темно-красный цвет коллоидный раствор золота (*кассиев золотой пурпур*); подобную окраску принимают соединения золота при нагревании. **Тетрахлороаурат(III) водорода** (тетрахлорозолотая, или золотохлористоводородная, кислота) $H[AuCl_4]$ — светло-желтые гигроскопичные кристаллы в форме игл. Так называемая «золотая соль» — это **тетрахлороаурат(III) натрия** $Na[AuCl_4]$, представляющий собой желтые кристаллы. **Резинат золота** — продукт реакции между серосодержащим эфирно-хвойным маслом («серный бальзам») и тетрахлороауратом(III) калия; этот продукт, нанесенный на фарфоровые изделия, после обжига оставляет слой золота с хорошей адгезией к фарфору.

21. ЭЛЕМЕНТЫ IIБ ГРУППЫ

21.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы и их символы: цинк Zn, кадмий Cd, ртуть Hg.

Степень окисления. Для цинка и кадмия характерна степень окисления (+II), ртуть в соединениях проявляет степень окисления (+I) и (+II).

Таблица 35. Свойства элементов IIБ группы

	Цинк Zn	Кадмий Cd	Ртуть Hg
Порядковый номер элемента	30	48	80
Относительная атомная масса	65,39(2)	112,412	200,59(3)
Содержание в земной коре, %	$1{,}2\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-6}$
Температура плавления, °C	419,5	320,9	−38,9
Температура кипения, °C	906	765	356,95
Плотность при 20 °C, г/см³	7,14	8,65	13,53
Степень окисления	+II	+II	+I; +II
Гидроксиды	$Zn(OH)_2$ белый	$Cd(OH)_2$ белый	Неустойчивы
Оксиды	ZnO белый	CdO коричневый	HgO желтый и красный
Сульфиды	ZnS белый	CdS желтый	HgS черный и красный

Свойства. Цинк, кадмий и ртуть — металлы. Из них ртуть знакома людям с глубокой древности; цинк стал известен в Европе с конца средних веков, а еще ранее — на Востоке. Некоторые свойства элементов группы IIБ представлены в табл. 35.

21.2. ЦИНК

Распространение в природе. В земной коре находится в связанном виде; образует ряд минералов.

Минералы:
сфалерит (цинковая обманка) ZnS
смитсонит (цинковый шпат, галмей благородный) $ZnCO_3$
гемиморфит (галмей обычный) $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$

Физиологическое действие. Цинк — жизненно важный микроэлемент для всех высших организмов, многие ферменты являются соединениями цинка. Соли цинка ядовиты, признаки отравления: раздражение слизистой оболочки, рвота. Пищевые продукты не разрешается хранить в цинковой посуде.

Получение. 1. Извлечение из руды мокрым (электролитическим) способом. Обожженный сфалерит или смитсонит обрабатывают серной кислотой, из полученного раствора сульфата цинка с помощью порошка цинка осаждают медь, кадмий и другие металлы, а затем цинк выделяют из раствора электролизом на алюминиевых катодах.

2. Обжиг сульфидно-цинковой руды или термическое разложение карбонатной породы:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$$
$$ZnCO_3 = ZnO + CO_2$$

с последующим прокаливанием полученного оксида цинка(II) в муфельных печах без доступа воздуха с углем:

$$ZnO + C = Zn + CO$$

Выделившийся цинк перегоняют в охлаждаемый воздухом приемник.

Это так называемый сухой (химический) способ, который получает все большее распространение вместо мокрого способа.

Свойства (см. также табл. 35). Голубовато-белый металл. Хорошо подвергается прокатке, ковке, пайке и литью. На воздухе всегда покрыт слоем гидроксида-карбоната цинка («белая ржавчина»), который довольно хорошо предохраняет остальной металл от окисления. При нагревании на воздухе, в частности при отливании изделий из латуни, цинк горит зеленым пламенем, образуя белый дым — оксид цинка ZnO.

Быстро взаимодействует с разбавленными кислотами-неокислителями и медленно — с щелочами в водном растворе; в результате обеих реакций выделяется водород, например:

$$Zn + H_2SO_4\,(\text{разб.}) = ZnSO_4 + H_2$$
$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

Цинк осаждает многие более благородные металлы из растворов их солей,

Применение. Цинком покрывают изделия из железа и стали для защиты от коррозии. Применяют как конструкционный материал (1—6 % Al + + 1 % Cu) для производства сплавов, для изготовления печатных форм в цинкографии и анодов, используемых в электролизерах и в гальванических элементах.

Сплавы. В латунь и нейзильбер входит цинк в количестве до 50 %, остальное медь — в латуе, медь и никель — в нейзильбере. Прчокатные, литейные и распыляемые сплавы содержат более 90 % цинка и небольшие количества меди, алюминия и магния.

Цинкование. Для создания цинковых покрытий применяют следующие методы:

1) горячее цинкование, очищенные протравленные изделия погружают в расплав цинка через слой растворяющего оксиды флюса, состоящего из расплавленных хлоридов цинка и аммония;

2) гальваническое цинкование, слой цинка осаждают путем электролиза с использованием электролита, состоящего из тетрагидроксоцинката, тетрацианоцинката, гидроксида и цианида натрия и полирующих добавок (гелиотропин, ванилин и др.) анодом служит цинк, катодом — изделие, на которое наносится покрытие;

3) диффузионное цинкование (шерардизация), осуществляется нагреванием с порошком цинка;

4) распылительное цинкование, расплавленный цинк распыляют на поверхность изделия.

21.3. СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА

Большинство соединений цинка, включая оксид и сульфид, окрашены в белый цвет. Исключение составляют только хромат и другие немногие соединения с цветными анионами.

Оксид цинка ZnO — белый, желтеющий при нагревании порошок. Получают сжиганием цинка в кислороде, прокаливанием гидроксида, карбоната или нитрата цинка, а также окислительным обжигом сульфида. Применяют в качестве белой краски («цинковые белила»), как добавку при вулканизации каучука, основная составная часть некоторых фармацевтических мазей.

Гидроксид цинка $Zn(OH)_2$ — выпадает в виде белого слизистого осадка из растворов солей цинка при осторожном добавлении раствора щелочи:

$$ZnCl_2 + 2NaOH = Zn(OH)_2 + 2NaCl$$

Растворяется при избытке раствора гидроксида натрия с образованием **тетрагидроксоцинката натрия:**

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$$

При подкислении такого раствора снова выпадает осадок гидроксида:

$$Na_2[Zn(OH)_4] + 2HCl = Zn(OH)_2 + 2H_2O + 2NaCl$$

который при избытке кислоты переходит в соответствующую соль цинка. Таким образом, гидроксид цинка проявляет амфотерность.

Хлорид цинка $ZnCl_2$ — белый очень гигроскопичный порошок (в продажу поступает в виде фарфорообразной массы), т. пл. 318 °С. Входит в состав так называемой «травильной жидкости», получаемой из цинка и хлороводородной кислоты. Применяют как составную часть флюсов при горячем цинковании и лужении, для получения вулканизованной фибры и активного угля.

Сульфид цинка ZnS выпадает из растворов солей цинка при добавлении сульфида щелочного металла или аммония в виде белого осадка. Прокаленный сульфид цинка, содержащий следы некоторых тяжелых металлов (Cu, Mn), способен люминесцировать зеленым светом; такая же зеленая люминесценция наблюдается при действии на ZnS рентгеновских и альфа-лучей. Применяют в смеси с радиоактивными веществами для изготовления светящихся циферблатов, а в чистом виде — как компонент хромофорного слоя цветных кинескопов. Широко используется белая краска «литопон» — смесь солей ZnS и $BaSO_4$, выпадающих в осадок при сливании растворов сульфата цинка и сульфида бария.

Сульфат цинка кристаллизуется из водного раствора с семью молекулами воды. Кристаллогидрат $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (цинковый купорос) — белые кристаллы, используется для получения литопона (см. выше), как добавка в осадительные бани при производстве вискозного волокна и для гальванического цинкования проводов.

Пигменты *цинковый желтый* (цинковый крон) — это хромат цинка $ZnCrO_4$, а *цинковый зеленый* — это смесь цинкового желтого с берлинской лазурью.

Обнаружение. В результате прокаливания гидроксида, смоченного разбавленным раствором нитрата кобальта(II), образуется двойной оксид $(Co_2Zn)O_4$ зеленого цвета, называемый зеленью Ринмана.

21.4. КАДМИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Открытие. Элемент кадмий Cd впервые обнаружен как примесь и выделен в 1817 г. при исследовании карбоната цинка (Штромейер, Германия) и оксида цинка (Херманн, Германия).

Распространение в природе. Кадмий обычно сопутствует цинку в его рудах; собственные его минералы встречаются чрезвычайно редко.

Свойства (см. также табл. 35). Кадмий — белый мягкий металл. По сравнению с цинком имеет более низкую температуру плавления, более устойчив на воздухе и обладает способностью к пайке. Получают как побочный продукт цинкового производства осаждением из сульфатного раствора при действии цинковой пыли; очистку проводят методом электролитического рафинирования (электролит $CdSO_4$). Применяют для изготовления анодов, используемых при гальваническом кадмировании, при создании никель-кадмиевых аккумуляторов, для производства низкоплавких сплавов. Изотоп кадмия ^{113}Cd хорошо поглощает нейтроны и поэтому используется для изготовления регулирующих стержней ядерных реакторов.

Кадмирование. Покрытия кадмием обеспечивают эффективную защиту железа и стали от коррозии. Проводят гальваническим методом, состав электролита: тетрацианокадмат(II) натрия $Na_2[Cd(CN)_4]$, декстрин, цианид и карбонат натрия; аноды — кадмиевые, растворимые.

Соединения кадмия. Большинство солей кадмия бесцветно. Соединения кадмия ядовиты. **Оксид кадмия** CdO — коричневый порошок. **Сульфид кадмия** CdS — желтый порошок («кадмиевая желтая»; «кадмиевая красная» содержит интенсивно-красный селенид $CdSe$). Сульфид кадмия используется в качестве зеленого люминофора в цветных кинескопах. **Гидроксид кадмия**

$Cd(OH)_2$ в отличие от гидроксида цинка почти не проявляет амфотерных свойств, но легко переходит в раствор при обработке водным раствором аммиака в результате образования комплексного иона $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$. **Хлорид кадмия** $CdCl_2 \cdot nH_2O$ ($n = 1$—4), **нитрат кадмия** $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и **сульфат кадмия** $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ — белые хорошо растворимые в воде соли.

21.5. РТУТЬ

Распространение в природе. Ртуть встречается в самородном состоянии (обычно капли в породе) и в связанном виде, основной минерал — киноварь (циннабарит) HgS.

Физиологическое действие. Ртуть в свободном виде и соединения ртути *очень ядовиты.* Вдыхание паров ртути приводит к хроническому отравлению; признаки отравления: возбудимость, головная боль, ослабление умственных способностей, черный налет на зубах, повреждение почек, полный упадок сил. Растворимые соединения ртути в дозах 0,2—1,0 г вызывают тяжелейшее отравление, иногда и смерть. Зубные пломбы из амальгамы серебра небезвредны.

Пролитую ртуть засыпают порошком цинка или меди и иодсодержащим углем.

Получение. Обжиг киновари:

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

Очистку ртути от содержащихся в ней примесей металлов проводят дистилляцией или многократным пропусканием (по каплям) через азотнокислый раствор нитрата ртути(II).

Свойства (см. также табл. 35). При комнатной температуре жидкость с серебристым блеском, легко испаряется даже при обычных условиях. Обладает металлическими свойствами. На воздухе устойчива. В электрохимическом ряду напряжений ртуть стоит после водорода, поэтому она вытесняется из растворов солей неблагородными металлами, а также медью. Переходит в раствор при действии азотной кислоты, царской водки и горячей концентрированной серной кислоты.

На ртутных катодах перенапряжение водорода так велико, что электролитически из растворов можно выделить даже щелочные и щелочноземельные металлы.

Амальгамы. Жидкая ртуть растворяет многие металлы, например Fe, Co, Ni, с образованием сплавов, называемых амальгамами. Эти сплавы могут оставаться жидкими, а могут затвердевать сразу или через некоторое время после их приготовления.

Амальгама серебра применяется для изготовления зубных пломб. **Амальгама натрия** образуется из металлов в результате сильно экзотермической реакции, которая иногда протекает с воспламенением и разбрызгиванием. Такая же амальгама получается при электролизе солей натрия на ртутном катоде. При смешивании ее с хлоридом аммония образуется **амальгама аммония** в виде хлопьевидного объемистого осадка:

$$Na(Hg) + NH_4Cl = NH_4(Hg) + NaCl$$

которая постепенно разлагается на ртуть, аммиак и водород.

Применение. Ртуть используется в производстве термометров, барометров, высоковакуумных насосов и манометров, полярографов и других измерительных приборов. Парами ртути заполняют ртутные лампы, дающие сильную дозу ультрафиолетового излучения. Ртуть применяют для изготовления катодов, используемых в электролизе водных растворов солей. С помощью амальгам извлекают золото и серебро. В фармакологии ртуть применяют для приготовления ртутных мазей.

21.6. СОЕДИНЕНИЯ РТУТИ

Соединения ртути(I)

Соединения ртути(I) содержат ион $Hg^{+}—Hg^{+}(Hg_2^{2+})$.

Хлорид ртути(I) (каломель) Hg_2Cl_2 — белый порошок, чернеющий при обработке аммиаком. Не растворим в воде. Применяют как лекарственное средство и для изготовления стандартных каломельных электродов.

Нитрат ртути(I) $Hg_2(NO_3)_2$ получают, встяхивая раствор нитрата ртути(II) с ртутью:

$$Hg(NO_3)_2 + Hg = Hg_2(NO_3)_2$$

Представляет собой белые, очень легко растворимые в воде кристаллы.

Соединения ртути(II)

Оксид ртути(II) HgO — желтый или красный порошок в зависимости от степени измельчения. Образуется на воздухе при 300°C из металла, но при 400 °C разлагается:

$$2HgO \underset{300\,°C}{\overset{400\,°C}{\rightleftarrows}} 2Hg + O_2$$

Оксид ртути(II) в виде желтого осадка выпадает из растворов солей ртути(II) при обработке их щелочами (соответствующий гидроксид ртути неизвестен):

$$Hg(NO_3)_2 + 2KOH = HgO + H_2O + 2KNO_3$$

Хлорид ртути(II) (сулема) $HgCl_2$ — белый порошок. Умеренно растворим в воде. Сублимирует при 280 °C. В водном растворе диссоциирует в малой степени. *Очень ядовит.* Используется для дезинфекции и стерилизации (только не амальгамообразующих металлов). При обработке аммиаком выпадает «белый преципитат» с условной формулой $HgCl(NH_2)$, который используется в фармакологии для приготовления кожных мазей.

Сульфид ртути(II) (киноварь) HgS известен в виде черной и красной модификаций. Очень мало растворим в воде, выпадает в виде черного осадка даже из очень кислых растворов солей ртути при пропускании сероводорода. Красная модификация образуется при многодневной обработке черной модификации раствором полисульфида натрия. Киноварь (красная модификация) используется для изготовления художественных красок.

Нитрат ртути(II) $Hg(NO_3)_2$ и **цианид ртути(II)** $Hg(CN)_2$ используются в растворах для амальгамирования, например при серебрении изделий из нейзильбера; цианид при нагревании переходит в свободный дициан:

$$Hg(CN)_2 = Hg + C_2N_2$$

Иодид ртути(II) HgI_2 — красный блестящий порошок. Мало растворим в воде. Применяют как средство для стерилизации, а в форме комплексной соли $K_2[HgI_4]$ — для химического анализа (щелочной раствор этой комплексной соли называется *реактивом Несслера*).

Наряду с $HgCl_2$ многие органические соединения ртути, такие как C_2H_5HgCl и $CH_3OC_2H_4HgCl$ (*сильно ядовиты*), используются как средства для протравливания семян, уничтожения вредных спор и грибков.

Обнаружение. При прокаливании растертой пробы ртутьсодержащего соединения с карбонатом натрия на внутренней поверхности трубки для прокаливания конденсируется ртуть в виде серебристо-белых шариков. Медная или латунная пластинка при выдерживании в ртутьсодержащем растворе покрывается серым налетом ртути, который после протирания становится блестящим в результате образования амальгамы.

22. ЭЛЕМЕНТЫ IIIБ ГРУППЫ

22.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Состав группы. В IIIБ группу Периодической системы входят скандий Sc, иттрий Y и семейства элементов — *лантаноиды* (от лантана La до лютеция Lu) и *актиноиды* (от актиния Ac до элемента 103, название и символ которого — лоуренсий Lr — не являются общепринятыми). В соответствии с теорией электронного строения атома элементы IIIБ группы являются типичными *df*-элементами (см. Приложение 2).

Степень окисления. Для скандия и иттрия известно только одно состояние Sc^{III} и Y^{III}. Для многих лантаноидов и актиноидов, помимо общей для группы степени окисления (+III), возможны степени окисления (+II), (+IV) и выше ввиду заполнения у атомов большинства элементов третьего снаружи (4*f* и 5*f*) энергетического уровня.

22.2. СКАНДИЙ, ИТТРИЙ

Элемент скандий Sc: порядковый номер 21, относительная молекулярная масса 44,956.

Элемент иттрий Y: порядковый номер 39, относительная молекулярная масса 88,906.

В природе скандий и иттрий встречаются в рудах вместе с лантаноидами; содержание в земной коре: $5{,}1 \cdot 10^{-4}$ % Sc, $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ % Y. Наиболее распространенный минерал для скандия — тортвейтит $Sc_2Si_2O_7$.

Скандий и иттрий — серебристо-белые, тускнеющие на воздухе металлы. Их выделяют электролизом расплавов хлоридов. Иттрий разлагает воду с выделением водорода и образованием гидроксида. Гидроксиды этих элементов обладают основными свойствами. Катионы скандия(III) и иттрия(III) бесцветны. **Оксид скандия(III)** Sc_2O_3 используется для изготовления ферритовых сердечников электронных приборов, в частности ЭВМ. Смесь оксидов иттрия и ванадия применяется в качестве красного люминофора в цветных кинескопах.

22.3. ЛАНТАНОИДЫ

Элементы и их символы. Порядковые номера, символы и названия всех лантоноидов, а также их относительные атомные массы приведены в табл. 36. Название «редкоземельные элементы» для Y и всех лантаноидов образовано от старого названия оксидов этих элементов — «редкие земли», среди которых различают цериевые земли — оксиды La, Ce, Pr, Nd, Sm и иттриевые земли.

Иттриевые земли подразделяют на:

иттриевую землю — оксид Y
тербиевые земли — оксиды Eu, Gd, Tb
эрбиевые земли — оксиды Dy, Ho, Er, Tm
иттербиевые земли — оксиды Yb и Lu

Открытие. Иттриевые земли открыты в 1794 г. (Гадолин, Финляндия), цериевые земли — в 1803 г. (Берцелиус, Швеция). Постепенно, начиная с 1839 г., эти смеси были разделены на индивидуальные оксиды; последним в 1885 г. был разделен оксид «дидима» (считавшийся индивидуальным) на оксиды празеодима и неодима (Ауэр фон Вельсбах, Австрия).

Прометий Pm — радиоактивный элемент; получен искусственно в 1947 г., наиболее долгоживущий изотоп — прометий-145, период полураспада 18 лет.

Распространение в природе. Содержание лантаноидов в земной коре составляет (в %):

La $1{,}7\cdot10^{-3}$	Eu $9{,}9\cdot10^{-5}$	Er $2{,}3\cdot10^{-4}$
Ce $4{,}3\cdot10^{-3}$	Gd $5{,}9\cdot10^{-4}$	Tm $1{,}9\cdot10^{-5}$
Pr $5{,}2\cdot10^{-4}$	Tb $8{,}5\cdot10^{-5}$	Yb $2{,}5\cdot10^{-4}$
Nd $2{,}2\cdot10^{-3}$	Dy $4{,}2\cdot10^{-4}$	Lu $7{,}0\cdot10^{-5}$
Sm $6{,}0\cdot10^{-4}$	Ho $1{,}1\cdot10^{-4}$	

Из этих данных видно, что так называемые «редкоземельные» элементы больше распространены на Земле, чем ртуть, висмут, серебро и иод, а наи-

Таблица 36. Лантаноиды

Порядковый номер элемента	Символ	Название	Относительная атомная масса
57	La	Лантан	138,906
58	Ce	Церий	140,115
59	Pr	Празеодим	140,908
60	Nd	Неодим	144,24(3)
61	Pm	Прометий	144,913
62	Sm	Самарий	150,36(3)
63	Eu	Европий	151,966
64	Gd	Гадолиний	157,25(3)
65	Tb	Тербий	158,925
66	Dy	Диспрозий	162,50(3)
67	Ho	Гольмий	164,930
68	Er	Эрбий	167,26(3)
69	Tm	Тулий	168,934
70	Yb	Иттербий	173,04(3)
71	Lu	Лютеций	174,967

более распространенный лантаноид — церий — встречается чаще, чем свинец, бор и бром.

Лантаноиды всегда встречаются вместе в форме силикатов и ортофосфатов.

Важнейшие минералы:
гадолинит (иттербит) — силикат бериллия, железа и элементов иттриевых земель
церит — силикат церия, лантана и диспрозия, содержащий воду
монацит — $CePO_4$, содержащий цериевые земли и ≈5 % ThO_2.

Получение. 1. Обработка руд с последующим разделением методами фракционной кристаллизации или ионного обмена.

2. Выделение металлов электролизом расплава хлоридов.

Свойства. Серебристо-белые, тускнеющие (иногда — окисляющиеся полностью) на воздухе металлы. Лантан разлагает теплую воду с выделением водорода и образованием гидроксида $La(OH)_3$. Плотность металлов составляет от 7 до 10 г/см³. Гадолиний при температурах ниже 17 °С ферромагнитен.

В соединениях все лантаноиды имеют степень окисления (+III); Ce и Tb встречаются в состоянии (+IV), а Eu, Sm и Yb — в состоянии (+II). Катионы лантаноидов(III) имеют характерную окраску: Pr^{3+} — желто-зеленую, Nd^{3+} — красно-фиолетовую, Pm^{3+} — красную, Sm^{3+} — темно-желтую, Eu^{3+} — светло-розовую, Er^{3+} — темно-розовую и Tm^{3+} — бледно-зеленую; исключение составляют бесцветные La^{3+}, Ce^{3+}, Yb^{3+} и Lu^{3+}.

Применение. Церий с 50 % железа (ферроцерий) используется как кремень в зажигающих устройствах (газовых зажигалок и плит). Оксид церия(III) Ce_2O_3 входит в состав колпачков люминесцентных ламп (см. 22.4, Торий и его соединения). Европий используется в ядерных реакторах. Оксид неодима(III) Nd_2O_3 — светло-голубой порошок, флюоресцирующий красным светом, входит в состав так называемых неодимовых стекол для лазерной техники.

22.4. АКТИНОИДЫ

Элементы и их символы. Порядковые номера, символы и названия актиноидов, а также их относительные атомные массы приведены в табл. 37.

Иногда все элементы, следующие за ураном, называют *трансуранами*, а элементы, следующие за лоуренсием (элементы 104, 105 и т. д.), — *трансактиноидами*, однако эти элементы (начиная с элемента 104 — курчатовия Ku) к IIIБ группе не относятся.

Радиоактивность. Все актиноиды радиоактивны. Элементы до $Z = 94$ найдены в земной коре; остальные элементы получены (начиная с 1940 г.) искусственно с помощью ядерных реакций в ускорителях элементарных частиц. Относительно долгоживущими являются следующие радионуклиды (в скобках указан период полураспада): ^{232}Th ($1{,}4\cdot10^{10}$ лет), ^{238}U ($4{,}47\cdot10^9$ лет), ^{235}U ($7{,}04\cdot10^8$ лет), ^{236}U ($2{,}34\cdot10^7$ лет), ^{244}Pu ($8{,}2\cdot10^7$ лет), ^{247}Cm ($1{,}6\cdot10^7$ лет), ^{237}Np ($2{,}1\cdot10^6$ лет), ^{243}Am (7400 лет), ^{247}Bk (1400 лет), ^{251}Cf (900 лет). Большинство же радионуклидов актиноидов имеют малое время жизни, например, 21,8 года для ^{227}Ac, 472 сут. для ^{252}Es, 101 сут. для ^{257}Fm, 55 сут. для ^{258}Md, 58 мин для $^{259}(No)$, 3 мин для $^{260}(Lr)$.

Таблица 37. Актиноиды

Порядковый номер элемента	Символ	Название	Относительная атомная масса
89	Ac	Актиний	227,028
90	Th	Торий	232,038
91	Pa	Протактиний	231,036
92	U	Уран	238,029
93	Np	Нептуний	237,048
94	Pu	Плутоний	244,064
95	Am	Америций	243,061
96	Cm	Кюрий	247,070
97	Bk	Берклий	247,070
98	Cf	Калифорний	251,079
99	Es	Эйнштейний	252,083
100	Fm	Фермий	257,095
101	Md	Менделевий	258,10
102	(No)*	(Нобелий) *	259,101
103	(Lr)*	(Лоуренсий) *	262,11

* Символ и название элемента не являются общепринятыми.

Торий и его соединения

Торий Th в форме оксида обнаружен в 1828 г. (Берцелиус, Швеция). Он находится главным образом в минерале монаците (см. 22.3); содержание его в земной коре составляет $1,1 \cdot 10^{-3}$ %. В свободном виде торий представляет собой мягкий металл, т. пл. 1847 °С. Плотность при 20 °С составляет 11,7 г/см^3.

В раствор торий переводится только дымящей хлороводородной кислотой и царской водкой. В соединениях торий всегда проявляет степень окисления (+IV). **Нитрат тория(IV)** $Th(NO_3)_4$ не окрашен, очень хорошо растворим в воде. В смеси с 1 % нитрата церия(III) $Ce(NO_3)_3$ он входит в состав пропитки колпачков и сеток люминесцентных ламп, при обжиге пропитанных колпачков и сеток нитраты переходят в оксиды ThO_2 и Ce_2O_3. При накаливании такие сетки и колпачки испускают яркий свет.

Радионуклид ^{232}Th является источником получения в реакторах расщепляемого далее радионуклида ^{233}U (эта реакция — одна из основных в ядерной энергетике).

Уран и его соединения

Открытие. Уран U в виде оксида UO_2 обнаружен в 1789 г. (Клапрот, Германия) в составе урановой смоляной руды; в виде металла впервые получен в 1841 г. (Пелиго, Франция).

Распространение в природе. Часто встречается вместе с редкоземельными элементами, например в монацитовом песке; образует собственные минералы. Содержание урана в земной коре составляет $2,9 \cdot 10^{-4}$ %.

Минералы:

уранинит (урановая смоляная руда) UO_{2+x}
настуран $(U_2^{V}U^{VI})O_8$ (ранее U_3O_8)
карнотит $2K(UO_2)VO_4 \cdot 3H_2O$

Получение. 1. Электролиз расплава фторида урана(IV)-калия KUF_5 или гексахлороураната(IV) натрия $Na_2[UCl_6]$.

2. Алюмотермическое восстановление урана из тех же соединений (см. способ 1).

Свойства. Серебристо-белый относительно мягкий металл, т. пл. 1330 °С. Плотность 19,0 г/см^3 при 20 °С. Легко химически растворяется в разбавленных кислотах с образованием солей урана(IV). Изотоп ^{235}U способен к спонтанному делению.

Применение. Уран почти исключительно используется как активное вещество ядерных реакторов (в виде обогащенного ^{235}U).

Цепная ядерная реакция. Ядро атома урана-235 расщепляется медленными нейтронами с выделением энергии, в результате образуются ядро с меньшим числом протонов (атомное ядро элемента с меньшим порядковым номером) и два-три нейтрона, которые расщепляют следующие ядра атома ^{235}U. Таким образом, возникает цепная ядерная реакция. Такие реакции протекают лавинообразно (что происходит, например, при взрыве атомной бомбы). В ядерных реакторах для торможения лавинообразного процесса используют кадмиевые стержни, которые погружают на определенную глубину в реактор и тем самым замедляют в нужной степени протекание ядерной реакции распада урана-235. Критическая масса урана-235 (т. е. масса урана, которая необходима для протекания неконтролируемой цепной ядерной реакции) составляет 242 г.

Соединения урана. Для урана характерны степени окисления (+IV) и (+VI). **Фторид урана(VI)** UF_6 — белое вещество, сублимирующее при 56 °С, используется для разделения изотопов урана. **Соли уранила** содержат катион уранила UO_2^{2+}. **Нитрат уранила** $UO_2(NO_3)_2$ — ярко-желтые кристаллы, флюоресцирующие зеленым светом, легко растворимые в воде. **Соли урана(IV)** окрашены в зеленый цвет.

Плутоний

Плутоний Pu представляет собой серебристо-белый металл, т. пл. 641 °С. Радиоактивный изотоп ^{239}Pu, подобно ^{235}U, способен к спонтанному делению; он является основным активным веществом ядерных реакторов и атомных бомб. Радионуклид ^{239}Pu получается в реакторах-размножителях из нуклида ^{238}U с большим выделением энергии, используемой на атомных электростанциях.

23. ЭЛЕМЕНТЫ IVБ ГРУППЫ

23.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы и их символы: титан Ti, цирконий Zr, гафний Hf, курчатовий Ku. Курчатовий Ku (порядковый номер 104) — радиоактивный элемент, искусственно полученный впервые в 1964 г. в лаборатории Объединенного

Таблица 38. Свойства элементов IVБ группы

	Титан Ti	Цирконий Zr	Гафний Hf
Порядковый номер элемента	22	40	72
Относительная атомная масса	47,88(3)	91,224	178,49(2)
Содержание в земной коре, %	0,41	$2{,}1 \cdot 10^{-2}$	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$
Температура плавления, °C	1677	1855	2222
Плотность при 20 °C, г/см^3	4,49	6,51	13,35
Степень окисления	+III, +IV	+IV	+IV

института ядерных исследований (г. Дубна, СССР); период полураспада нуклида ^{261}Ku составляет 65 с.

Свойства элементов IVБ группы представлены в табл. 38.

23.2. ТИТАН И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Открытие. Титан Ti впервые получен в 1825 г. (Берцелиус, Швеция) путем восстановления титаната калия натрием.

Распространение в природе. Титан — девятый элемент по распространенности в земной коре. Широко рассеян, но крупные месторождения (титановые пески) редки. В почве содержится 0,5 % Ti в химически связанном виде.

Минералы:

рутил TiO_2
ильменит $TiFeO_3$

Получение. Производство титана из руд, в частности из ильменита, (после отделения железа) заключается в хлорировании в присутствии кокса с образованием хлорида титана(IV), который затем очищают дистилляцией и восстанавливают жидким магнием в атмосфере аргона:

$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 = TiCl_4 + 2CO$$
$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$$

Этот способ называется процессом Кроля; используется в промышленности с 1948 г.

Свойства (см. также табл. 38). Титан представляет собой легкий, похожий на сталь, ковкий при красном калении металл. При комнатной температуре устойчив по отношению к воздуху и влажному хлору, однако при сильном нагревании, например расплавленный, реагирует с кислородом и азотом, поэтому титан лучше плавить в высоком вакууме, т. е. при давлении $<0{,}1$ Па. Легко переводится в раствор фтороводородной кислотой, а при нагревании и хлороводородной кислотой с образованием фиолетовых солей титана(III). При обработке титана азотной кислотой получается полигидрат $TiO_2 \cdot xH_2O$, который в водном растворе выпадает в виде белого осадка; этот полигидрат называют титановой кислотой.

Применение. Титан — специальный конструкционный материал для химических аппаратов, медицинских инструментов, гальванических ванн. Используется также в самолето-, судо- и ракетостроении. Титановые стали (содер-

жащие менее 0,8 % Ti) приобретают полезное свойство эластичности. Сплав ферротитан содержит 10—25 % Ti.

Соединения титана. Для титана характерны степени окисления (+III) и (+IV). Большинство соединений титана(III) имеют фиолетовую окраску, как, например, **хлорид титана(III)** $TiCl_3$. Соединения титана(III) — очень сильные восстановители и на воздухе быстро переходят в бесцветные соединения титана(IV). **Оксид титана(IV)** TiO_2 — белый порошок, не реагирует с водой. Используется как хорошо кроющий белый пигмент (титановые белила, часто смешаны с $CaSO_4$ или $BaSO_4$), а также как замутнитель полиамидного волокна (дедерона) и стекла («молочное» стекло).

Хлорид титана(IV) $TiCl_4$ — при комнатной температуре жидкость, т. пл. —23 °C, т. кип. 136,5 °C. Сильно дымит во влажном воздухе вследствие протекания гидролиза:

$$TiCl_4 + 2H_2O = TiO_2 + 4HCl$$

Титанат бария $BaTiO_3$ проявляет сильные сегнетоэлектрические свойства; смесь титанатов * $SrTiO_3$ и $CaTiO_3$ находит применение как высококачественный диэлектрик, электроакустический преобразователь (например, для получения ультразвука) и как электрет **.

23.3. ЦИРКОНИЙ, ГАФНИЙ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Цирконий Zr впервые получен в свободном виде в 1824 г. (Берцелиус, Швеция) при восстановлении калием гексафтороцирконата(IV) калия. **Гафний** Hf вследствие его сильной химической аналогии с цирконием выделен лишь в 1923 г. (Костер и Хевеши, Дания) из соединений, до тех пор считавшихся индивидуальными по цирконию.

Цирконий и гафний — сильно рассеянные элементы, что затрудняет их промышленное получение; месторождения циркония достаточно редки. Важнейшие минералы циркония: бадделеит (цирконовая земля) ZrO_2 и циркон $ZrSiO_4$; гафний достаточно широко распространен в природе (в земной коре гафния больше, чем олова или брома). Он всегда сопутствует цирконию в его минералах.

В свободном виде цирконий и гафний — металлы со стальным блеском (см. также табл. 38). Очень устойчивы, воздух, вода, щелочи и разбавленные кислоты на них не действуют. Перевести в раствор их удается только обработкой царской водкой или фтороводородной кислотой. Тонкая циркониевая проволока и стружка на воздухе интенсивно сгорают с яркой вспышкой (подобно магнию) с образованием ZrO_2.

---

* Точнее, титанаты — это двойные оксиды титана(IV), поэтому их формулы следует записывать так: $(BaTi)O_3$, $(SrTi)O_3$, $(CaTi)O_3$. — *Прим. ред.*

** *Сегнетоэлектрики* — это диэлектрики, сильно поляризующиеся под действием внешнего электрического поля вследствие присущей им очень высокой диэлектрической проницаемости. *Электреты* (электрические аналоги постоянных магнитов) — это диэлектрики, длительно сохраняющие поляризованное состояние после снятия внешнего электрического поля; электреты, следовательно, сами создают постоянное электрическое поле в окружающем пространстве.

Сплав циркония с 5 % ниобия служит конструкционным материалом для изготовления контейнеров, предназначенных для хранения урана. Сплав гафния с танталом, устойчивый до температуры 2200 °С, применяют в ракетостроении. Большинство соединений циркония не окрашено. **Оксид циркония(IV)** ZrO_2 применяется в качестве огнеупорного материала.

24. ЭЛЕМЕНТЫ VБ ГРУППЫ

24.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы и их символы: ванадий V, ниобий Nb, тантал Ta, нильсборий Ns.

Нильсборий Ns (порядковый номер 105) — радиоактивный элемент, искусственно полученный впервые в 1974 г. в лаборатории Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна, СССР); период полураспада нуклида ^{262}Ns составляет 34 с.

Свойства элементов VБ группы представлены в табл. 39.

24.2. ВАНАДИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Открытие. Ванадий V открыт в 1830 г. (Сефстрём, Швеция); выделен в свободном виде в 1869 г. (Роско, Англия).

Распространение в природе. Ванадий — сильно рассеянный элемент; в связанном виде встречается в большинстве месторождений бокситов, бурых железняков и медистых сланцев. Входит в состав вещества, определяющего окраску крови морских хордовых животных — оболочников (туникаты, личиночнохордовые).

Минералы:

патронит VS_{2+x}
карнотит $2K(UO_2)VO_4\cdot 3H_2O$ (содержит также Na, Ca, Cu, Pb)
ванадинит $Pb_5(VO_4)_3Cl$

Таблица 39. Свойства элементов VБ группы

	Ванадий V	Ниобий Nb	Тантал Ta
Порядковый номер элемента	23	41	73
Относительная атомная масса	50,942	92,906	180,948
Содержание в земной коре, %	$1{,}4\cdot 10^{-2}$	$1{,}9\cdot 10^{-3}$	$8\cdot 10^{-4}$
Температура плавления, °С	1890	2470	3010
Плотность при 20 °С, г/см³	5,98	8,56	16,69
Степень окисления	+V(+IV, +III, +II)	+V(+IV, +III)	+V(+IV, +III)

Получение. Алюмотермический способ, основанный на реакции:

$$3V_2O_5 + 10Al = 6V + 5Al_2O_3$$

Оксид ванадия(V) выделяют из руд или из ванадийсодержащих шлаков. При наличии в рудах оксидов железа получается феррованадий (обычно до 30 % V).

Свойства (см. также табл. 39). Технический ванадий — металл серо-стального цвета, при комнатной температуре твердый и хрупкий; чистый ванадий тягучий и ковкий. Устойчив на воздухе, подвергается действию только азотной и фтороводородной кислот; хорошо реагирует с царской водкой.

Применение. Используется для получения особо твердых и прокатных ванадиевых сталей (до 1 % V).

Соединения ванадия. В соединениях ванадий проявляет степень окисления (+V), реже (+IV), (+III), (+II). **Оксид ванадия(V)** V_2O_5 — оранжево-желтый порошок, т. пл. 660 °C. Почти не растворим в воде. Используют как катализатор в производстве серной кислоты. Этот оксид обладает кислотными свойствами, из водного раствора выпадает в виде полигидрата $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (ванадиевая кислота). Самым известным производным от V_2O_5 является **метаванадат аммония** NH_4VO_3; известно много других, сложных по составу **ванадатов(V)**.

При восстановлении соединений ванадия(V) в кислом растворе цинком последовательно образуются окрашенные соединения: голубые — для ванадия(IV), зеленые — для ванадия(III) и бледно-фиолетовые — для ванадия(II). **Сульфат ванадила** $(VO)SO_4 \cdot 5H_2O$ — интенсивно-синие кристаллы, хорошо растворимые в воде.

24.3. НИОБИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Ниобий Nb впервые получен в 1844 г. (Розе, Германия). Относительно редкий элемент, в природе находится (с примесью тантала) в виде минерала колумбита (ниобита) $(Nb_2Fe^{II})O_6$.

В свободном виде ниобий — белый блестящий металл. Устойчив на воздухе. Реагирует только с фтороводородной кислотой и с расплавленными щелочами. Используется как легирующая добавка к специальным сталям.

Соединения ниобия очень похожи по свойствам на соединения тантала, так что разделение ниобия и тантала — весьма трудная задача. **Оксид ниобия(V)** Nb_2O_5 — белый порошок, т. пл. 1460 °C. Не реагирует с водой; обладает кислотными свойствами. Известны многие производные от Nb_2O_5 сложного состава — **ниобаты(V)**.

24.4. ТАНТАЛ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Тантал Ta; открыт в 1802 г. (Экеберг, Швеция). По свойствам похож на ниобий; в природе находится (с примесью ниобия) в виде минерала танталита $(Ta_2Mn^{II})O_6$. В свободном виде тантал — металл серого цвета с высокой температурой плавления. Относительно твердый, но легко прокатывающийся

материал. Устойчив по отношению ко всем кислотам, кроме фтороводородной; с щелочами также не реагирует. Исключительно коррозионностоек и поэтому используется в химической технологии как конструкционный материал. Из тантала готовят некоторые медицинские инструменты, нагревательные змеевики и перья для авторучек.

Оксид тантала(V) Ta_2O_5 — белый порошок. Не реагирует с водой; обладает кислотными свойствами. Известны многочисленные производные Ta_2O_5 сложного состава — **танталаты(V)**.

25. ЭЛЕМЕНТЫ VIБ ГРУППЫ

25.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы и их символы: хром Cr, молибден Mo, вольфрам W, элемент 106.

Элемент 106 (названия и символа пока не имеет) — радиоактивный элемент, искусственно полученный впервые в 1974 г. в лаборатории Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна, СССР); изотоп с массовым числом 263 имеет период полураспада, равный 0,9 с.

Свойства элементов VIБ группы представлены в табл. 40.

Изополисоединения. Оксиды хрома, молибдена и вольфрама в степени окисления (+VI) проявляют в основном кислотные свойства. Кроме соответствующих им мономерных кислот — **хромовой** H_2CrO_4 (соли — **хроматы**), **молибденовой** H_2MoO_4 (соли — **молибдаты**) и **вольфрамовой** H_2WO_4 (соли — **вольфраматы**) известны изополикислоты и отвечающие им изополисоли, содержащие в молекуле несколько атомов элементов VIБ группы, например **дихромовая кислота** $H_2Cr_2O_7$ (соли — **дихроматы**).

Гетерополисоединения. Эти кислородные соединения включают несколько атомов Mo^{VI} или W^{VI} вместе со многими кислотообразующими элементами, например P^{V}. Состав гетерополисоединений очень сложный, например **вольфрамофосфорная кислота** имеет формулу $H_3[P(W_3O_{10})_4]$.

Таблица 40. Свойства элементов VIБ группы

	Хром Cr	Молибден Mo	Вольфрам W
Порядковый номер элемента	24	42	74
Относительная атомная масса	51,996	95,94(1)	183,85(3)
Содержание в земной коре, %	$1,9\cdot10^{-2}$	$1,4\cdot10^{-3}$	$6,4\cdot10^{-3}$
Температура плавления, °C	1890	2620	3410
Плотность при 20 °C, г/см³	7,2	10,2	19,3
Степень окисления	+VI, +III (+II)	+VI(+V, +IV, +III)	+VI(+V, +IV, +III, +II)

25.2. ХРОМ

Открытие. Хром впервые обнаружен в 1797 г. (Воклен, Франция) в минерале крокоите и получен в свободном виде путем восстановления углем.

Распространение в природе. Встречается только в связанном виде, иногда как спутник алюминия, например в минералах рубин и изумруд, в которых атомы алюминия в небольшой степени замещены на атомы хрома.

Минералы:
хромит $(Cr_2Fe^{II})O_4$
крокоит (красная свинцовая руда) $PbCrO_4$

Физиологическое действие. Растворимые соединения хрома ядовиты; туман хромовой кислоты повреждает слизистые оболочки носа и дыхательных путей; хроматы и дихроматы разъедают кожу и вызывают экзему, а также повышенную чувствительность ко многим веществам (аллергенам).

Получение. 1. Алюмотермический способ; сырьем служит хромит:

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$$

С помощью этого способа получают чистый хром.

2. Восстановление хромита коксом в электропечах:

$$(Cr_2Fe^{II})O_4 + 4C = Fe + 2Cr + 4CO$$

Этим способом получают сплав феррохром.

Свойства (см. также табл. 40). Голубовато-белый, блестящий, очень твердый и хрупкий металл, сохраняет блеск даже во влажном воздухе. Медленно взаимодействует с хлороводородной и разбавленной серной кислотами с образованием солей хрома(II). Азотная кислота и царская водка на холоду полностью пассивируют хром, а при кипячении реагируют очень медленно.

Применение. Хром используют для нанесения защитных покрытий на поверхности других металлов. Компонент специальных легированных сталей; даже небольшое количество хрома сильно повышает механическую прочность и коррозионную устойчивость стали. Так, стали с содержанием хрома более чем 12 % по коррозионной устойчивости не уступают благородным металлам, например, сталь с 18 % Cr и 8 % Ni ведет себя как молибден, ванадий или титан.

Хромирование. При так называемом твердом хромировании создают износостойкий и коррозионно-устойчивый слой хрома толщиной до 500 мкм непосредственно на поверхности стали. При декоративном хромировании (для облагораживания поверхности основного металла) наносят тонкий слой хрома (≈0,3 мкм) на промежуточную никелевую или медно-никелевую прослойку, которую предварительно гальванически осаждают на сталь. Хромирование проводят гальваническим методом с применением нерастворимых анодов из гартблея (чернового свинца); электролит содержит хромовую кислоту и 1 % (от содержания CrO_3) серной кислоты.

25.3. СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

Для хрома распространенные степени окисления (+III) и (+VI), известны также соединения хрома(II) и (IV).

Большинство соединений хрома(III) образуют кристаллогидраты, чаще зеленого цвета; они легко переводятся гипохлоритом натрия в соединения

хрома(VI). При восстановлении соединений хрома(III) цинком в хлороводородной кислоте образуются очень неустойчивые соединения хрома(II) синего цвета.

Оксид хрома(III) Cr_2O_3 — зеленый порошок, не реагирует с водой, кислотами и щелочами. Применяют как малярный пигмент и материал, полирующий твердые металлы (и сам хром). **Гидроксид хрома(III)** $Cr(OH)_3$ выпадает в виде серо-голубовато-зеленого осадка из растворов солей хрома(III) при добавлении щелочей. Обладает амфотерными свойствами и при избытке щелочи в водном растворе переходит в соответствующие **гексагидроксохроматы(III)**, например $Na_3[Cr(OH)_6]$. **Сульфат хрома(III)-калия** образует кристаллогидрат $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ фиолетовой окраски, известный под названием хромокалиевых квасцов. Раствор этого соединения в зависимости от концентрации, температуры и толщины слоя окрашивается в темно-красный, фиолетовый или зеленый цвет. Квасцы применяют в процессе дубления кож («хромовая кожа»).

Оксид хрома(IV) CrO_2 — черный ферромагнитный порошок, который используется для изготовления видео- и звукомагнитных лент.

Оксид хрома(VI) CrO_3 (это соединение часто неверно называют «хромовой кислотой») существует в виде красных очень гигроскопичных кристаллов, легко разрушающих органические материалы. Сильный окислитель; метанол и многие другие органические вещества воспламеняются при соприкосновении с CrO_3. Оксид хрома(VI) применяют как компонент гальванических ванн.

Хромовая кислота H_2CrO_4 и **дихромовая кислота** $H_2Cr_2O_7$ могут быть получены из CrO_3 добавлением соответственно большого и малого количества воды. Хромовая кислота и ее соли — **хроматы** — имеют желтый цвет, а дихромовая кислота и ее соли — **дихроматы** — оранжевый цвет. Хроматы при подкислении переходят в дихроматы, наоборот, дихроматы при подщелачивании переходят в хроматы:

$$\text{Хроматы (желтые)} \underset{\text{подщелачивание}}{\overset{\text{подкисление}}{\rightleftarrows}} \text{Дихроматы (оранжевые)}$$

Примеры.

$$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2Cr_2O_7 + H_2O + Na_2SO_4$$
$$Na_2Cr_2O_7 + 2NaOH = 2Na_2CrO_4 + H_2O$$

Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ и **дихромат натрия** $Na_2Cr_2O_7$ образуются в виде оранжево-красных кристаллов, легко растворимых в воде; натриевая соль гигроскопична. Применяют в качестве окислителей, например, в производстве антрахинона из антрацена, для получения хромовых пигментов, оксида хрома(VI) и других соединений хрома. Дихроматы калия и натрия используют также для задубливания желатины (и других коллоидов), для чего пропитывают желатину в темноте раствором дихромата, в результате желатина становится светочувствительной. На свету такая желатина отвердевает и становится не растворимой в воде, на чем основано ее использование в репродукционной технике.

В технике используется процесс *хроматирования* — образование на цинковых и кадмиевых покрытиях ярко-желтого хроматного слоя путем погружения изделий в сернокислый раствор дихромата натрия.

Хромовая смесь представляет собой раствор дихромата калия (или CrO_3) в концентрированной серной кислоте, используется в химической лаборатории для очистки, в частности обезжиривания стеклянной химической посуды и приборов.

Дихромат аммония $(NH_4)_2Cr_2O_7$ интенсивно разлагается при соприкосновении с нагретыми предметами с образованием зеленого объемистого порошка оксида хрома(III):

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

В этой реакции дихромат-ион окисляет катионы аммония до азота.

Хромовые пигменты:

хромовый желтый — хромат свинца(II) $PbCrO_4$;
хромовый красный — оксид-хромат свинца(II), приблизительная формула $PbO \cdot PbCrO_4$;
хромовый зеленый — смесь хромового желтого и берлинской лазури;
хромовый оксидный зеленый — оксид хрома(III) Cr_2O_3,
хромовый оксидный гидратный зеленый — гидрат $2Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$;
цинковый желтый — хромат цинка(II) переменного состава;
цинковый зеленый — цинковый желтый + берлинская лазурь.

Обнаружение. Соединения хрома при сплавлении со смесью карбоната и нитрата натрия образуют желтые хроматы, при растворении которых в воде с добавлением солей свинца(II) получается хромат свинца(II), например:

$$Na_2CrO_4 + Pb(NO_3)_2 = PbCrO_4 + 2NaNO_3$$

Хромат свинца $PbCrO_4$ выпадает в виде темно-желтого осадка.

25.4. МОЛИБДЕН И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Открытие. В свободном виде молибден Mo был впервые получен в 1782 г. (Хелм, Швеция) из оксида молибдена(VI), синтезированного впервые в 1778 г. (Шееле, Швеция) окислением минерала молибденита азотной кислотой.

Распространение в природе. Молибден относительно редкий и рассеянный элемент. Для многих растений молибден — жизненно важный микроэлемент, поскольку он входит в состав некоторых ферментов.

Минералы:
молибденит (молибденовый блеск) MoS_2
вульфенит (желтая свинцовая руда) $PbMoO_4$

Получение. Обжиг молибденита с переводом его в MoO_3 и восстановление оксида алюминотермическим методом или водородом:

$$MoO_3 + 2Al = Mo + Al_2O_3$$
$$2MoO_3 + 3H_2 = 2Mo + 3H_2O$$

Свойства (см. также табл. 40). Молибден представляет собой серебристо-белый блестящий металл. При высоких температурах хорошо подвергается ковке и сварке. Устойчив на воздухе. Очень слабо реагирует с кислотами, в раствор молибден можно перевести с помощью концентрированной азотной кислоты, царской водки и кипящей концентрированной серной кислоты.

Применение. Сплав ферромолибден (60—80 % Мо) идет на производство специальных сталей; чистый молибден используется для изготовления держателей спиралей ламп накаливания.

Соединения молибдена. В соединениях молибден проявляет степень окисления (+VI), реже (+V), (+IV) и (+III). **Оксид молибдена(VI)** MoO_3 — белый кристаллический порошок, т. пл. 791 °С. Слабо реагирует с водой. В щелочном растворе легко образует различные молибдаты(VI), которые являются солями изополикислот сложного состава. Формула **молибдата аммония** $(NH_4)_2MoO_4$, хотя точнее его состав следует записать $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$; представляет собой белые, растворимые в воде кристаллы. Используется как аналитический реактив на фосфаты, поскольку в концентрированном азотнокислом растворе при действии этого реактива выпадает желтый порошкообразный осадок гетерополисоли — молибдофосфата аммония состава $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]\cdot 6H_2O$. При подкислении молибдатных растворов выпадает белый осадок полигидрата $MoO_3\cdot xH_2O$ (молибденовая кислота), переходящий в раствор при сильном подкислении в результате изополиконденсации. Сульфид молибдена(IV) MoS_2 (природный молибденит и синтезированный искусственно продукт) — серые графитоподобные по свойствам пластинчатые кристаллы. В измельченном виде используются как сухая смазка и присадка к моторным маслам.

25.5. ВОЛЬФРАМ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Открытие. Вольфрам выделен впервые в виде оксида WO_3 из минерала шеелита в 1781 г. (Шееле, Швеция); в виде металла получен в 1783 г. (братья Д'Эльхуяр, Испания). Некоторые руды вольфрама известны со средних веков.

Распространение в природе. Вольфрам относится к редким металлам. Образует ряд минералов.

Минералы:
вольфрамит $(Mn, Fe)WO_4$
шеелит (тунгстейн) $CaWO_4$
штольцит $PbWO_4$

Свойства (см. также табл. 40). Серый порошок; получают восстановлением WO_3 водородом. В компактном виде — серебристо-белый, блестящий тяжелый металл, устойчивый на воздухе. Имеет наибольшую температуру плавления из всех металлов. Не реагирует почти ни с какими кислотами, с трудом переводится в раствор смесью азотной и фтороводородной кислот.

Применение. Вольфрам — материал для изготовления спиралей ламп накаливания, прерывателей системы зажигания карбюраторных двигателей, анодов рентгеновских аппаратов и катодов для электронно-лучевой и плазменной сварки; указанные изделия изготавливают методом порошковой металлургии. Сплав ферровольфрам (80 % W) идет на производство твердых, эластичных и устойчивых к растяжению вольфрамовых сталей. Так называемые быстрорежущие вольфрамовые стали (15—18 % W, 2—5 % Cr, 0,6—0,8 % С) не размягчаются даже при температуре красного каления.

Соединения вольфрама. Устойчивы соединения вольфрама в степени окисления((+VI); известны также соединения вольфрама в степенях окисления от (+II) до (+V).

Оксид вольфрама(VI) WO_3 — ярко-желтый порошок, т. пл. 1200 °C. С водой не реагирует, в щелочном растворе переходит в бесцветные **вольфраматы(VI)**, например **вольфрамат натрия** Na_2WO_4. При подкислении растворов вольфраматов выпадает белый, желтеющий при нагревании осадок полигидрата $WO_3 \cdot nH_2O$ (вольфрамовая кислота H_2WO_4); при избытке кислоты полигидрат в раствор не переходит (в отличие от $MoO_3 \cdot nH_2O$). Карбид вольфрама WC (ранее считали, что его формула W_2C) — серый очень твердый порошок, при спекании которого с кобальтом образуется также очень твердый металлокерамический сплав победит, применяемый для изготовления быстрорежущих и других инструментов, нитей накаливания и фильер для волочения других металлов.

26. ЭЛЕМЕНТЫ VIIБ ГРУППЫ

26.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы и их символы: марганец Mn, технеций Tc, рений Re, элемент 107.

Элемент 107 (названия и символа пока не имеет) — радиоактивный элемент, искусственно полученный впервые в 1975 г. в лаборатории Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна, СССР). Изотоп элемента 107 с массовым числом 261 образуется при бомбардировке ядер висмута-209 ядрами хрома-54:

$$^{209}_{83}Bi + ^{54}_{24}Cr = {}^{261}(107) + 2^1_0n$$

Этот изотоп имеет период полураспада 2 мс. Более устойчив с периодом полураспада 0,115 с изотоп элемента 107 с массовым числом 262.

Свойства элементов VIIБ группы представлены в табл. 41. В отличие от элементов VБ и VIБ групп, элементы данной группы не обнаруживают склонности к образованию изополи- и гетерополисоединений

Таблица 41. Свойства элементов VIIБ группы

	Марганец Mn	Технеций Tc	Рений Re
Порядковый номер элемента	25	43	75
Относительная атомная масса	54,938	97,907	186,207
Содержание в земной коре, %	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Температура плавления, °C	1244	2200	3180
Плотность при 20 °C, г/см³	7,4	11,49	21,0
Степень окисления	+VII, +VI(+V), +IV, +III, +II, +I	+VII и ниже	+VII, (+VI, +V, +IV, +III)

26.2. МАРГАНЕЦ

Открытие. В свободном виде марганец Mn впервые был получен в 1774 г. (Ган, Швеция); минерал пиролюзит известен с глубокой древности.

Распространение в природе. Марганец — 14-й элемент по распространенности на Земле, а после железа — второй тяжелый металл, содержащийся в земной коре. Сопутствует железу во многих его рудах, однако встречаются и самостоятельные месторождения марганца. Очень велики запасы марганца на дне мирового океана (в виде железо-марганцевых конкреций).

Минералы:

пиролюзит MnO_2
манганит (бурая марганцевая руда) $MnO(OH)$
браунит $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$
гаусманит $(Mn^{II}Mn_2^{III})O_4$
родохрозит (марганцевый шпат, малиновый шпат) $MnCO_3$

Физиологическое действие. Марганец — полезный микроэлемент для высших растений и животных. При дефиците марганца в почве снижается урожайность культурных растений. Марганец активирует многие ферменты, входит в состав крови.

Получение. 1. Из гаусманита или прокаленного пиролюзита (переходит в гаусманит) алюминотермическим методом:

$$3(Mn^{II}Mn_2^{III})O_4 + 8Al = 9Mn + 4Al_2O_3$$

2. Восстановление железосодержащих оксидных руд марганца коксом. Этим способом в металлургии обычно получают ферромарганец ($\approx$80 % Mn).

Свойства (см. также табл. 41). Твердый хрупкий неблагородный металл, имеет цвет железа, на воздухе принимает серую окраску вследствие образования оксидного слоя. Реагирует с горячей водой и кислотами с образованием соединений марганца(II).

Применение. Используется для приготовления специальных сплавов. Сплавы ферромарганец и зеркальный чугун применяют в металлургии железа и стали.

Сплавы:

ферромарганец (80 % Mn + 20 % Fe)

зеркальный чугун (Fe с 6—20 % Mn, 4—6 % C и до 1 % Si)

марганцевые стали (до 1—2 % Mn), марганцевые твердые стали (до 10—15 % Mn)

гейслеровы сплавы — ферромагнитные сплавы неферромагнитных металлов (например, 59 % Cu + 26,5 % Mn + 14,4 % Al)

манганин (82—84 % Cu + 12—15 % Mn + 2—4 % Ni)

26.3. СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА

В соединениях марганец проявляет степени окисления от (+VII) до (+II). Оксиды и гидроксиды марганца(II) обладают осно́вными свойствами, а оксиды и гидроксиды марганца(IV) и (VII) — кислотными свойствами.

Устойчивые состояния окисления марганца:

(+II) и (+VII) в кислотной среде,

(+IV) и (+VI) в щелочной среде.

Соединения марганца(II). Большинство этих соединений окрашено в розовый цвет. **Хлорид марганца(II)** $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ — кристаллы, легко растворимые в воде. **Сульфат марганца(II)** $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ является удобрением для растений; его также добавляют в микроколичествах в корм для скота. Гидроксид марганца(II) $Mn(OH)_2$ выпадает в инертной атмосфере в виде белого осадка из растворов солей марганца(II) при добавлении щелочей. Это неамфотерный гидроксид, и он не реагирует с избытком щелочи. На воздухе осадок быстро принимает серую окраску в результате постепенно протекающего окисления гидроксида марганца(II) до соединений марганца(III) и даже до соединений марганца(IV). **Сульфид марганца(II)** MnS выпадает в виде характерно окрашенного (в «телесный» цвет) осадка из растворов солей марганца(II) при добавлении сульфида аммония; при стоянии осадок «стареет» и приобретает зеленую окраску. **Стеарат марганца(II)** $Mn(C_{17}H_{35}COO)_2$ используется в качестве сиккатива для олифы.

Соединения марганца(III). Из этих соединений наиболее известен **полигидрат оксида марганца(III)** $Mn_2O_3 \cdot nH_2O$, который используется в качестве компонента коричневой малярной краски. Умбра — темно-коричневая художественная краска, которую приготавливают прокаливанием природной смеси гидратированных оксидов марганца(III), железа(III) и алюминия.

Соединения марганца(IV). Самое известное и устойчивое (встречается в природе) соединение марганца(IV) — это его **оксид** MnO_2 (в минералогии называется пиролюзитом). Он представляет собой серо-черный порошок, который при 530 °С частично отщепляет кислород:

$$3MnO_2 = \left(Mn^{II}Mn_2^{III}\right)O_4 + O_2$$

Применяют в качестве деполяризатора в сухих гальванических батареях и белителя расплавленной стекольной массы.

Соединения марганца(V) и марганца(VI). При сплавлении оксида марганца(IV) с нитратом и карбонатом натрия или при обработке раствора перманганата избытком щелочи образуются **манганаты(VI)** $M_2^IMnO_4$:

$$MnO_2 + NaNO_3 + Na_2CO_3 = Na_2MnO_4 + NaNO_2 + CO_2$$
$$4KMnO_4 + 4KOH = 4K_2MnO_4 + 2H_2O + O_2$$

Все манганаты(VI) имеют зеленую окраску. На холоду в еще более сильной щелочной среде образуются голубые **манганаты(V)** $M_3^IMnO_4$, например K_3MnO_4. При подкислении раствора все манганаты в отсутствие хлоридов диспропорционируют на соответствующие перманганаты и оксид марганца(IV):

$$3K_2MnO_4 + 2H_2SO_4 = 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$$

Кислоты, соответствующие манганатам(V) и (VI), неизвестны ни в индивидуальном виде, ни в растворе.

Соединения марганца(VII). Это наиболее практически важные соединения марганца. **Оксид марганца(VII)** Mn_2O_7 — черно-фиолетовая маслообразная жидкость (при комнатной температуре), образующаяся из перманганатов и концентрированной серной кислоты. *Взрывоопасен.* С водой образует марганцовую кислоту $HMnO_4$ темно-фиолетового цвета:

$$Mn_2O_7 + H_2O = 2HMnO_4$$

Это сильная в водном растворе кислота, но в **индивидуальном** состоянии она не получена.

Из ее солей — **перманганатов** — важнейшим является **перманганат калия** $KMnO_4$. Он представляет собой буро-фиолетовые кристаллы, которые, растворяясь в воде, окрашивает ее в интенсивно-фиолетовый цвет. При повышении температуры перманганат калия ступенчато разлагается с отщеплением кислорода:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

$$4KMnO_4 = 4MnO_2 + 2K_2O + 3O_2$$

$$3MnO_2 = (Mn^{II}Mn_2^{III})O_4 + O_2$$

Перманганаты — очень сильные окислители и в растворе, и в расплаве. Так, перманганат калия окисляет конц. хлороводородную кислоту:

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2$$

Перманганат калия применяют в химическом анализе (перманганатометрия), как дезинфицирующее средство и противоядие для цианидов и боевых отравляющих веществ. Растворимые перманганаты оставляют на коже бурые пятна, которые удаляются смесью сульфита натрия и хлороводородной кислоты, поскольку образуется бесцветный дитионат марганца(II) (см. 16.7).

Обнаружение. Соединения марганца при сплавлении со смесью карбоната и нитрата натрия образуют манганаты(VI), имеющие зеленую окраску. При подкислении концентрированного раствора манганата(VI) выделяется в виде бурого хлопьевидного осадка MnO_2 и цвет раствора меняется на фиолетовый.

26.4. ТЕХНЕЦИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Технеций Tc — искусственно полученный радиоактивный металл, который образуется как продукт распада урана в ядерном реакторе. Наиболее долгоживущий изотоп — технеций-98 — имеет период полураспада более четырех миллионов лет. Впервые технеций синтезирован в 1937 г. (Сегре и Перье, Италия).

Свойства технеция очень похожи на свойства его аналога — рения. Наиболее устойчивы соединения технеция в степени окисления (+VII). **Оксид технеция(VII)** Tc_2O_7 проявляет кислотные свойства. Ему соответствует **технециевая кислота** $HTcO_4$ (ее соли — **пертехнетаты**). Это сильная кислота.

26.5. РЕНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Рений Re — один из наиболее редких элементов на Земле. Впервые выделен в 1925 г. (Ноддак, Такке и Берг, Германия). В природе рений встречается как спутник молибдена, платины и меди.

Рений — очень высокоплавкий металл, похожий на платину. Устойчив на воздухе. Используется в качестве катализатора и для получения кроющего слоя ламп накаливания.

В своих соединениях рений в основном имеет высшую степень окисления (+VII). **Оксид рения(VII)** Re_2O_7 — желтое легколетучее твердое вещество, т. пл. 301 °С, т. кип. 362 °С. Проявляет кислотные свойства. Ему соответствует **рениевая кислота** $HReO_4$ (ее соли — **перренаты**). Это сильная кислота. **Перренат калия** $KReO_4$ — белое твердое вещество, мало растворимое в воде.

27. ЭЛЕМЕНТЫ VIIIБ ГРУППЫ

27.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Состав группы. В VIIIБ группу входят девять элементов, которые делятся на *семейство железа*, включающее железо Fe, кобальт Co, никель Ni, и *семейство платины*, включающее рутений Ru, родий Rh, палладий Pd (легкие платиновые металлы) и осмий Os, иридий Ir и платину Pt (тяжелые платиновые металлы).

Свойства элементов VIIIБ группы представлены в табл. 42 и 43. Только рутений и осмий достигают высшей (для данной группы) степени окисления, однако оксиды OsO_4 и RuO_4 ангидридами кислот не являются.

Железо, кобальт и никель (наряду с гадолинием) являются ферромагнитными металлами.

27.2. ЖЕЛЕЗО

Элемент железо Fe; степени окисления (+III), (+II) и (+VI). Железо относится к металлам, известным с глубокой древности («железный век», начало которого относится к первому тысячелетию до н. э.).

Распространение в природе. Железо — четвертый элемент по распространенности на Земле, наиболее распространенный из тяжелых металлов. Существует гипотеза, что земное ядро состоит из сплава железа с никелем. В природе железо находится в связанном виде: входит в состав горных пород, а также содержится в живых организмах. Только метеориты представляют собой самородное железо. В состав вод минеральных источников входят

Таблица 42. Свойства элементов семейства железа

	Железо Fe	Кобальт Co	Никель Ni
Порядковый номер элемента	26	27	28
Относительная атомная масса	55,847	58,933	58,69(1)
Содержание в земной коре, %	4,7	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Температура плавления, °С	1535	1490	1455
Плотность при 20 °С, г/см³	7,87	8,90	8,91
Степень окисления	+II, +III (+VI)	+II(+III)	+II(+III, +IV)

Таблица 43. Свойства элементов семейства платины

	Рутений Ru	Родий Rh	Палладий Pd
Порядковый номер элемента	44	45	46
Относительная атомная масса	101,07(2)	102,906	106,42(1)
Содержание в земной коре, %	$2\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-6}$
Температура плавления, °С	2427	1967	1555
Плотность при 20 °С, г/см³	12,45	12,41	12,02
Степень окисления	+IV, +VIII(+II, +III, +VI, +VII)	+III, +IV, (+I, +II, +VI)	+II, +IV, (+III)

	Осмий Os	Иридий Ir	Платина Pt
Порядковый номер элемента	76	77	78
Относительная атомная масса	190,2(1)	192,22(3)	195,08(3)
Содержание в земной коре, %	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-7}$
Температура плавления, °С	2967	2454	1769
Плотность при 20 °С, г/см³	22,61	22,65	21,45
Степень окисления	+VI, +VIII(+II, +III, +IV)	+III, +IV (+I, +II, +VI)	+II, +IV (+I, +III, +VI)

сульфат $FeSO_4$ и гидрокарбонат железа(II) $Fe(HCO_3)_2$; содержание железа достигает 100 мг/л.

Минералы:

оксиды

магнетит (магнитный железняк) $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$
гематит (красный железняк) Fe_2O_3
лимонит (бурый железняк) $Fe_2O_3\cdot nH_2O$

карбонат

сидерит (железный шпат) $FeCO_3$

сульфиды

пирит (железный колчедан, серный колчедан) FeS_2
пирротин (магнитный колчедан) $Fe_{0,877}S$

силикаты

оливин $(Mg, Fe)_2SiO_4$ и др.

Физиологическое действие. Соединения железа жизненно важны для всех организмов. Растения при недостатке железа не образуют хлорофилла, теряют возможность ассимилировать CO_2 и заболевают хлорозом. В животных организмах гемоглобин — железосодержащий красный пигмент

крови — осуществляет транспорт кислорода от органов дыхания к тканям, участвует также в переносе диоксида углерода от тканей к органам дыхания.

В такие ферменты, как цитохромы, каталаза и пероксидаза, также входят соединения железа.

В организме взрослого человека содержится 4—5 г железа, из них 65 % Fe находится в крови. С помощью железосодержащего белка ферритина железо накапливается в печени, костном мозгу и селезенке. Плазма крови, молоко и яичный белок содержат сложный белок трансферрин, участвующий в переносе ионов железа(III).

Получение. 1. Восстановление оксидов железа алюминием (термитный способ) или водородом:

$$Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$$

2. Термическое разложение пентакарбонилжелеза:

$$[Fe(CO)_5] = Fe + 5CO$$

Физические свойства (см. также табл. 42). Серебристо-белый, пластичный, относительно мягкий металл. Размягчается при красном калении и в этом состоянии хорошо подвергается сварке, прокатке и ковке. При температуре ниже 768 °C железо ферромагнитно, но не имеет остаточного магнетизма, т. е. при удалении магнитного поля железо перестает проявлять магнитные свойства.

Химические свойства. Во влажном воздухе железо окисляется (ржавеет), при этом образуются $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$ и FeO(OH). Из-за рыхлости ржавчина не предохраняет железо от дальнейшего окисления. При калении железа на воздухе появляется слой окалины $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$. С разбавленными кислотами-неокислителями образуются соли железа(II); в концентрированной азотной кислоте железо пассивируется, но при кипячении переходит в раствор с выделением нитрозных газов (главным образом NO_2) и образованием нитрата железа(III). По отношению к щелочам железо устойчиво на холоду, но при кипячении в щелочных растворах поверхностный слой его разрушается и металл окрашивается в черно-бурый цвет (см. ниже).

Применение. Чистое железо идет на изготовление сердечников трансформаторов и электромагнитов, а также используется в производстве специальных сплавов.

Защита от коррозии. 1. Нанесение металлических покрытий методами гальванического никелирования, цинкования, кадмирования, лужения и хромирования, а также горячего цинкования и лужения путем погружения изделий в расплавленный металл.

2. Нанесение неметаллических покрытий с использованием эмалей, лаков, масел и жиров.

3. Создание защитных слоев при кратковременном и мягком окислении, например формирование черно-бурого слоя $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$ при кипячении в

щелочном растворе нитритов или слоя ортофосфата железа при фосфатировании путем погружения изделия в растворы дигидрофосфатов цинка(II) или марганца(II), содержащие различные добавки (нитриты и др.).

4. Электрохимическая защита с применением протекторных анодов из цинка или магния используется для защиты корпусов судов, трубопроводов нефтепродуктов и др. (см. 8.12).

27.3. СПЛАВЫ ЖЕЛЕЗА С УГЛЕРОДОМ

Влияние углерода. Почти все производимое в промышленности железо содержит углерод. В зависимости от условий получения углерод может быть растворенным в железе, химически связанным с железом в карбид железа — цементит Fe_3C и распределенным в железе в виде кристалликов графита. При максимальном содержании (6,67 %) весь углерод находится в железе в форме цементита. Свойства железа при повышении содержания углерода существенно изменяются, а именно: понижается способность к деформации, повышается твердость и хрупкость, максимально увеличивается эластичность, достигает минимума температура плавления (1145 °С при 4,28 % С), понижается ковкость, вальцуемость и свариваемость, основанные на способности металла деформироваться в состоянии размягчения до достижения температуры плавления, улучшаются литейные свойства, поскольку состояние жидкотекучести металла достигается при более низкой температуре, появляется и увеличивается степень остаточного магнетизма.

Виды сплавов железа с углеродом. В зависимости от содержания углерода сплавы на основе железа подразделяют на:

нелегированные стали (содержание углерода 0,02—2,06 %), это твердые, эластичные, устойчивые к деформации сплавы, обладающие меньшей ковкостью и более низкой температурой плавления, чем для чистого железа; при содержании углерода более 0,2 % твердость сплава может быть увеличена закалкой; хорошо поддается вальцовке и сварке, при относительно высоких температурах хорошо отливаются (литейная сталь);

чугуны (содержание углерода > 2,06 %, включают многие примеси), это очень твердые, хрупкие и несжимаемые сплавы, разрушаются при сгибании, толчках и ударах, при содержании углерода ≈ 4,5 % имеют более низкую температуру плавления, чем стали, хорошо отливаются, но не поддаются сварке и прокатке.

Влияние примесей. Специально вводимые в сталь и чугун примеси (легирующие добавки) придают сплавам различные технически полезные свойства. Различают *неметаллические примеси* (S, P, N, H, Si) — так называемые спутники железа (водород попадает в железо при травлении), которые хорошо в нем удерживаются. Фосфор, в частности, улучшает литейные свойства, снижая вязкость сплава; кремний способствует при понижении температуры выделению углерода в форме графита (образуются серые чугуны), а марганец — выделению углерода в форме цементита (образуются белые чугуны);

металлические примеси (Mn, Ni, Cr, реже V, Mo, W, Ti, Co), о влиянии легирующих металлов см. ниже.

Чугун

Чугун — это сплав на основе железа, содержащий углерод более 2,06 % с включением примесей кремния, марганца, фосфора, серы и др.

Виды чугуна. В зависимости от применения чугуна его подразделяют на:

передельный чугун — быстро застывающий сплав, богатый Mn, используется для получения сталей и ковкого чугуна;

литейный чугун — медленно застывающий сплав, богатый Si, используется в чугуно-литейном производстве.

В зависимости от степени графитизации чугун подразделяют на:

серый чугун, в котором углерод находится в виде графита;

белый чугун, в котором углерод находится в виде цементита Fe_3C.

О *ковком чугуне* см. 27.4.

Получение, см. 27.4.

Сталь

Сталь — это сплав на основе железа с содержанием углерода от 0,02 до 2,06 %.

Виды стали:

нелегированные стали, содержат наряду с углеродом небольшие количества других примесей (<0,5 % Si, <0,8 % Mn, <0,09 % P, <0,06 % S), применяют как конструкционные материалы; имеются также нелегированные, но цементированные или улучшенные по каким-либо свойствам стали (см. ниже);

низколегированные стали, содержат менее 5 % легирующих примесей, применяют как инструментальные материалы;

высоколегированные стали, содержат наряду с углеродом более 5 % легирующих примесей, применяют как коррозионно-устойчивые конструкционные материалы, для изготовления быстрорежущих инструментов и т. д.

Получение, см. 27.4.

Влияние легирующих металлов. Хром повышает твердость, способность к деформации растяжения, износо- и жаростойкость, химическую коррозионную устойчивость стали; при содержании выше 12,5 % Cr сталь не поддается коррозии.

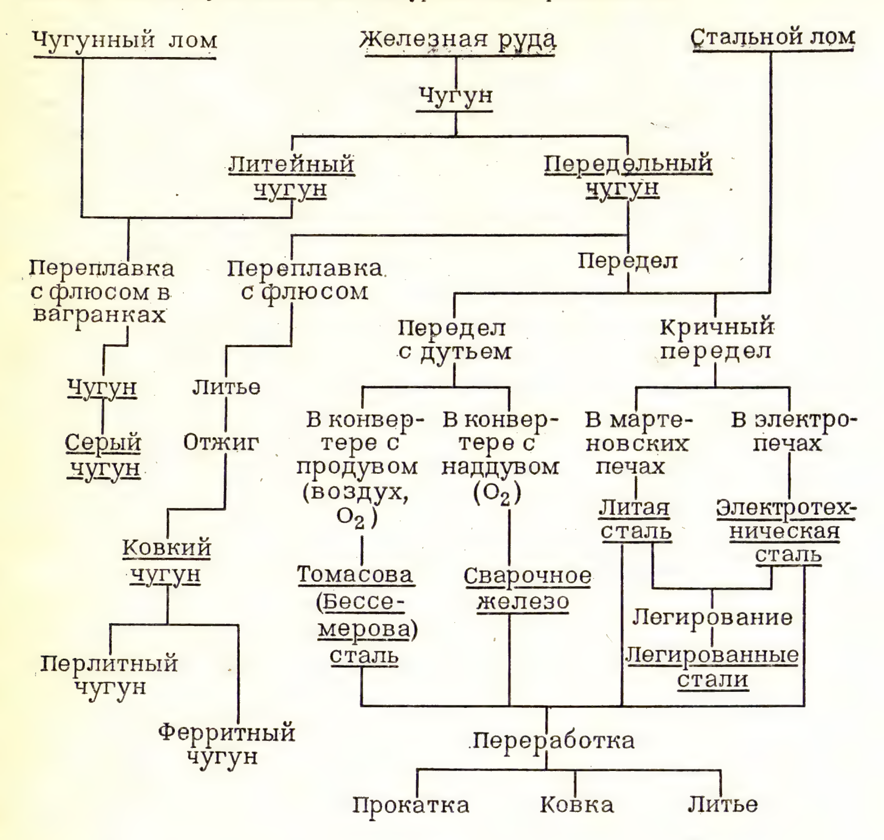
Никель повышает ковкость, способность к деформации растяжения и твердость стали.

Марганец повышает закаливаемость, износостойкость и ковкость стали.

27.4. ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Черная металлургия — отрасль тяжелой промышленности по производству чугуна, стали, проката, ферросплавов, а также стальных и чугунных

изделий. Схема организации металлургических производств:



Производство чугуна

Подготовка руды включает следующие процессы:

1) обогащение основным веществом сухим, мокрым или магнитным способом;

2) перевод неоксидных руд методом обжига в оксиды, например, для пирита FeS_2 и сидерита $FeCO_3$:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

$$6FeCO_3 + O_2 = 2(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 6CO_2$$

3) создание необходимого гранулометрического состава путем измельчения или брикетирования.

Способы плавки чугуна:

доменный процесс (получение всех видов чугуна);

процесс во вращающихся трубчатых печах (получение только передельного чугуна).

Доменный процесс (рис. 76) складывается из следующих стадий:

1) *противоток* — твердая шихта продвигается по доменной печи сверху вниз, а газы, наоборот, снизу вверх;

2) *образование монооксида углерода* — горячий воздух («горячее дутье») при 800 °С, получаемый в доменных воздухонагревателях (кауперах), обогащается кислородом и через фурмы вдувается в домну, в этом воздухе происходит неполное сгорание кокса (так как кокс берут в избытке) с образованием монооксида углерода СО, который поднимается вверх;

3) *восстановление железной руды* — происходит под действием монооксида углерода (непрямое восстановление) и тонкоизмельченного кокса (прямое восстановление), при этом образуется твердое губчатое железо;

4) *регенерация монооксида углерода* — образовавшийся при восстановлении железной руды диоксид углерода переводится коксом снова в СО, который возвращается на стадию восстановления железной руды;

5) *науглероживание железа* — губчатое железо катализирует процесс установления равновесия $2CO \rightleftarrows CO_2 + C$ (равновесие Будуара); тонкодисперсный уголь проникает в железо и понижает температуру плавления железа до 1150 °С, т. е. приблизительно на 400 °С;

6) *расплавление и спуск чугуна* — при температуре выше 1150 °С сплав железа с углеродом плавится, расплав собирается в металлоприемнике (горне), откуда периодически (каждые 4—6 ч) осуществляется его спуск;

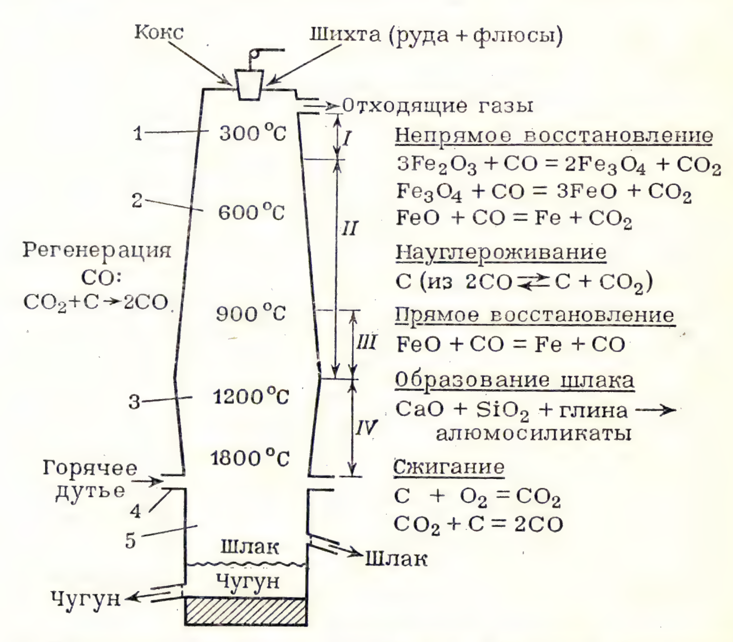


Рис. 76. Принципиальная схема доменной печи и процессы, протекающие при выплавке чугуна:

1 — колошник; *2* — шахта; *3* — распар; *4* — фурма; *5* — горн;

I — зона предварительного подогрева; *II* — зона восстановления; *III* — зона науглероживания; *IV* — зона плавления

7) *образование и спуск шлака* — шлак образуется в расплавленной зоне из присутствующих в руде примесей и флюсов, последние переводят тугоплавкие компоненты руды в легкоплавкий шлак. К кислым рудам (богатым по SiO_2) добавляют осно́вные флюсы ($CaCO_3$), а в осно́вные руды (богатым по $CaCO_3$) вводят кислые флюсы (SiO_2). Порода с флюсами и глиной образует шлак, состоящий из алюмосиликатов кальция. Шлак собирается на поверхности расплава чугуна, спуск шлака осуществляют либо периодически, либо непрерывно.

Продукты доменного процесса:

чугун, содержащий, кроме Fe, 3—5 % C, 0,3—2,5 % Si, 0,5—6,0 % Mn, 0,08—2,2 % P и 0,03—0,12 % S;

доменный шлак, состоящий из алюмосиликата кальция. Используют для приготовления щебня, гравия, шлакобетона, термозита (шлаковая пемза), пенобетона, шлаковаты (для термоизоляции), быстро охлажденный и перемолотый шлак идет на получение доменного портландцемента;

доменный газ, содержащий 60 % N_2, 30 % CO, 10 % CO_2 и много пыли. После удаления пыли этот газ используют для подогрева воздуха, для выработки электроэнергии (на ТЭЦ) и как горючий газ.

Процесс получения чугуна во вращающихся трубчатых печах заключается в смешивании измельченной руды с угольной пылью и нагревании этой смеси путем сжигания части угольной пыли. В этом процессе образуются бедные по содержанию углерода гранулы чугуна, которые перерабатывают на сталь.

Отжиг чугуна — термическая обработка сырого чугуна с целью улучшения ковкости, в результате получают *ковкий перлитный* и *ковкий ферритный* чугун.

Для получения перлитного чугуна сырой чугун разливают в формы, полученные слитки уплотняют смесью Fe_2O_3 и $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$ в течение пяти-шести дней выдерживают при 950—1000 °C, при этом поверхность слитка обезуглероживается и чугун становится похожим по ковкости на сталь. Его применяют для изготовления небольших предметов (ключей, деталей замков, рычагов, звеньев цепей, гаек и т. п.).

Для получения ферритного чугуна проводят отжиг сырого чугуна, покрытого слоем песка и шлака, в течение трех-четырех дней, при этом избыточный углерод выделяется из чугуна в виде графита и чугун становится ковким.

Производство стали

Конвертерный и мартеновский процессы (бессемеровская и томасовская плавка). Передел чугуна в сталь основан на удалении из него S, P и Si, а также снижении содержания углерода посредством окисления.

Способ передела чугуна в конвертере был открыт в 1854 г. (Бессемер, Англия). Этот способ пригоден только для передела чугунов, бедных по фосфору. Передел чугунов со значительным содержанием фосфора стал возможным только после разработки в 1878 г. (Томас, Англия) процесса с использованием конвертера с футеровкой осно́вными материалами.

Передел чугуна проводят в специальном аппарате — конвертере. Через слой доменного чугуна продувают холодный, часто обогащенный кислородом воздух. Протекает экзотермическая реакция образования газообразных (CO_2, SO_2) и других оксидов (SiO_2, P_4O_{10}), последние связываются в фосфаты и силикаты с помощью оснóвной футеровки (доломита):

$$6CaO + P_4O_{10} = 2Ca_3(PO_4)_2; \qquad 2CaO + SiO_2 = Ca_2SiO_4$$

Получающийся шлак (*томасшлак*) измельчают и используют в качестве фосфорного удобрения (*томасова мука*).

В результате конвертирования содержание углерода в сплаве понижается в большей степени, чем это необходимо для получения технически качественных сталей, поэтому перед спуском расплава из конвертера в него добавляют рассчитанное количество богатого углеродом зеркального чугуна (ферромарганца).

По видоизмененному способу (известному с 1951 г.) конвертерную переработку любого чугуна в сталь осуществляют с помощью чисто кислородного дутья (а не воздушного) под избыточным давлением 0,7—1,0 МПа (7—10 атм). При таком способе предотвращается ухудшение качества стали, вызываемое азотом воздуха (при воздушном дутье). К преимуществам кислородного дутья относятся также достижение более высокой температуры (выше 2000 °C) и возможность использования металлолома (до 40 % массы плава), кроме того, производительность этого процесса намного выше.

Мартеновская плавка. Процесс передела чугуна в сталь в отражательных (мартеновских) печах известен с 1864 г. При этом способе плавки стали протекают те же процессы, что и при бессемеровском или томасовском конвертировании, однако эти процессы протекают медленнее и поэтому их легче контролировать и регулировать. Поскольку в мартеновских печах, в отличие от работы конвертера, осуществляется внешний обогрев, то возможно получение стали из сырья с большими добавками стального лома (скрапа) и отпадает необходимость обратного науглероживания по окончании процесса плавки.

В мартеновской печи смесь сырого чугуна и скрапа, находящаяся на плоском поду, расплавляется пламенем предварительно подогретых сгорающих газов в смеси с воздухом (они нагреваются отходящими газами процесса в регенеративной топке). Под действием добавляемых оснóвных флюсов (известняк, доломит, известь) происходит передел чугуна в сталь; окисление примесей происходит на поверхности, и полнота окисления достигается лишь за несколько часов. Шлаки мартеновского процесса как бедные по фосфору не используются (идут в отвал).

Электроплавка. Этот вид плавки известен с 1880 г. Проводится в электрических дуговых или индукционных печах, сырьем служат мартеновская сталь и (или) стальной лом с легирующими добавками (никель, феррохром, феррованадий и др.), для продувки расплава используют чистый кислород (азот воздуха ухудшает качество стали). Продукт электроплавки — высококачественные легированные стали различного назначения.

Электронно-лучевая плавка. Этим способом получают особо чистую сталь. Плавку проводят в высоковакуумных печах (0,133 Па). Слитки или спрессованные бруски сырья расплавляются (за счет превращения кинетической

энергии потока электронов в тепловую энергию при ударе о поверхность материала). Переплавленный рафинированный продукт разливается в охлаждаемые водой медные кокили (литейные формы). Полученная сталь почти не содержит связанных газов и включений шлаков.

Термическая обработка стали. Существует несколько видов термической обработки, которые проводят с целью изменения структуры сплавов и, следовательно, для придания им необходимых физико-химических и механических свойств:

отжиг — для уменьшения внутренних напряжений и гомогенизации структуры;

закалка — для повышения твердости, износостойкости при трении; проводится путем погружения в воду или масло, эластичность и ковкость при этой обработке снижаются; температура нагревания и охлаждения, а также скорость охлаждения определяют свойства закаленной стали;

отпуск — для снижения твердости и хрупкости, увеличения эластичности и ковкости; проводится после закалки путем выдерживания закаленной стали при 200—300 °С (точное значение определяется по появлению цветов побежалости);

улучшение — для увеличения способности к деформации растяжения и твердости; проводится закалкой и отпуском при относительно высокой температуре (450—700 °С); в основном этот процесс используется для обработки нелегированных и низколегированных сталей;

цементация — для отверждения поверхности (при хорошей вязкости всего материала); проводится путем многочасового (2—8 ч) отжига с применением избытка углерода, например смеси древесного угля и карбоната бария; при этом поверхность стали науглероживается (образуется поверхностный цементит); в основном этот процесс используется для обработки нелегированных и низколегированных сталей с содержанием углерода менее 0,2 %;

азотирование — для повышения твердости поверхности; проводится путем нагревания стали в атмосфере аммиака при 500 °С, при этом на поверхности сплава образуется твердый нитрид железа.

27.5. СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Соединения железа(II), существующие в виде кристаллогидратов зеленого цвета, на воздухе легко переходят, особенно в щелочной среде, в соединения железа(III), окрашенные в желтый цвет. Переход железа(II) в железо(III) ускоряется такими окислителями, как пероксид водорода и горячая азотная кислота. Наоборот, соединения железа(III) с трудом восстанавливаются до соединений железа(II). Реакцию можно провести при встряхивании раствора соли железа(III) с железными опилками, например:

$$2FeCl_3 + Fe = 3FeCl_2$$

Соединения железа(VI), например красный **феррат бария** $BaFeO_4$ очень неустойчивы (сильные окислители).

Оксиды. Оксид железа(II) FeO — черный порошок. **Оксид дижелеза(III)-железа(II)** $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$ встречается в природе как минерал магнетит, образуется в виде окалины при ковке железа, является продуктом сгорания

железных опилок на воздухе; искусственно получается на поверхности стальных предметов при специальном окислении стали (чернение, воронение). Зола бурого угля (на ТЭЦ) содержит до 8 % магнетита, который может быть отделен магнитной сепарацией и использован в черной металлургии.

Оксид железа(III) Fe_2O_3 — красно-коричневый порошок, большие кристаллы Fe_2O_3 имеют окраску от серой до черной, т. пл. 1565 °С. В природе встречается в виде минерала гематита. Переходит в раствор при действии кислот с большим выделением теплоты. Используется в термитной сварке, в качестве полирующего материала для сталей и стекла, как краситель (железный сурик). Полиморфная модификация γ-Fe_2O_3 служит носителем звука и изображения в магнитных лентах.

Ферриты — это не соли, а двойные оксиды сложного состава, обязательно содержащие железо(III); таким, например, двойным оксидом является **феррит бария** состава $BaO \cdot 6Fe_2O_3$. Ферриты получают керамическим спеканием, используются в качестве магнитных материалов.

Гидроксиды. Гидроксид железа(II) $Fe(OH)_2$ выпадает из водных растворов солей железа(II) при добавлении щелочей. В отсутствие воздуха имеет белый цвет, однако на воздухе темнеет вследствие частичного окисления железа(II) до железа(III). Из водных растворов солей железа(III) выпадает ржаво-коричневый осадок полигидрата $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$; в определенных условиях можно получить также **метагидроксид железа** $FeO(OH)$ [гидроксид железа $Fe(OH)_3$ не существует]. В избытке раствора щелочей гидроксиды железа практически не растворяются.

Пентакарбонилжелезо $[Fe(CO)_5]$ — светло-желтая горючая жидкость, т. пл. 103 °С. Образуется при повышенной температуре и давлении из тонкодисперсного железа и монооксида углерода, но при более высокой температуре разлагается. Ядовит.

Цианокомплексы. Гексацианоферрат(II) калия (желтая кровяная соль) существует в виде кристаллогидрата $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$; окрашен в желтый цвет, растворим в воде. Получается из отработанной массы на газоочистных заводах или из отходов цианамидного производства (отработанный цианидный расплав). Применяют для приготовления красной кровяной соли и берлинской лазури (см. ниже).

Гексацианоферрат(III) калия (красная кровяная соль) $K_3[Fe(CN)_6]$ — красные кристаллы, растворяются в воде с образованием желто-зеленого раствора. Получается при обработке гексацианоферрата(II) калия газообразным хлором. Применяют как отбеливатель в цветной фотографии и как ослабитель в черно-белой фотографии, он переводит мелкодисперсное серебро в соль — гексацианоферрат(II) серебра $Ag_4[Fe(CN)_6]$, который легко растворяется в растворе тиосульфата натрия (в фиксажной ванне).

Берлинская лазурь, или **турнбулева синь,** выпадает из растворов солей железа(II) при добавлении красной кровяной соли или из растворов солей железа(III) при добавлении желтой кровяной соли. Состав берлинской лазури зависит от условий осаждения и изменяется от $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ до $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$. Применяют как синий пигмент.

Нитропруссид натрия [пентацианонитрозилийферрат(II) натрия] $Na_2[Fe(NO)^+(CN)_5]$; темно-красный кристаллогидрат, гидратированный двумя молекулами воды, хорошо растворяется в воде. Получается из гексацианоферрата(II) калия, азотной кислоты и карбоната натрия. Применяют как средство для обнаружения растворенных сульфидов (фиолетовое окрашивание). **Пруссиды** — группа комплексных соединений железа, содержащая во внутренней сфере пять цианолигандов и один другой лиганд.

Другие соединения железа(II). Сульфат железа(II) кристаллизуется с семью молекулами воды. Кристаллогидрат $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ **(железный купорос)** — зеленые кристаллы, растворимые в воде и окисляющиеся на воздухе. Применяют в качестве пестицида и консерванта древесины, как компонент электролитов в гальванотехнике, лекарственное средство, мягкий восстановитель, пигмент, источник получения других соединений железа. Более устойчив на воздухе двойной сульфат

$$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O, \quad \text{или} \quad (NH_4)_2SO_4 \cdot [Fe(H_2O)_6]SO_4$$

называемый солью Мора. **Сульфид железа(II)** FeS выпадает в виде черного осадка из растворов солей железа(II) при добавлении раствора сульфида аммония; FeS можно также синтезировать непосредственно из простых веществ ($Fe + S = FeS$). Применяют в лаборатории для получения сероводорода:

$$FeS + H_2SO_4\ (\text{разб.}) = FeSO_4 + H_2S$$

В качестве реагента можно использовать также 20 %-ую хлороводородную кислоту, но не кислоты-окислители.

Другие соединения железа(III). Хлорид железа(III) кристаллизуется из водного раствора в виде желтой гигроскопичной массы состава $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Применяют для травления поверхности медных пластин в гальванопластике

$$2FeCl_3 + Cu = 2FeCl_2 + CuCl_2$$

и как компонент кровеостанавливающих средств. **Тиоцианат железа(III)** $Fe(NCS)_3 \cdot 3H_2O$ образует темно-красный раствор, является очень слабым электролитом {вероятный состав $[Fe(H_2O)_3(NCS)_3]$}. **Сульфат аммония-железа(III)** $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (*железоаммонийные квасцы*) — бесцветные, но часто окрашенные в светло-фиолетовый цвет (за счет примеси соединений марганца) кристаллы. Растворяется в воде с образованием желтого раствора (в результате гидролиза).

Железные пигменты:

железный желтый $FeO(OH)$
железный красный Fe_2O_3
железный черный $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$
железный сурик — природный гематит Fe_2O_3
охра — природная смесь лимонита $FeO(OH)$, глины и др.

Обнаружение. Качественные реакции на соли железа(III): 1) взаимодействие с тиоцианатом калия с окрашиванием раствора в интенсивно-красный цвет; 2) взаимодействие с гексацианоферратом(II) калия с образованием интенсивно-синего осадка берлинской лазури (см. выше).

Качественная реакция на соли железа(II): взаимодействие с гексацианоферратом(III) калия с образованием интенсивно-синего осадка берлинской лазури.

27.6. КОБАЛЬТ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Элемент кобальт Co; степени окисления (+II), реже (+III).

Открытие. Впервые выделен в свободном виде в 1735 г. (Брандт, Германия).

Распространение в природе. Встречается только в связанном виде вместе с никелем.

Минералы:

смальтин $CoAs_2$
кобальтин (кобальтовый блеск) $CoAsS$
линнеит (кобальто-никелевый колчедан) $(Co, Ni)_3S_4$

Физиологическое действие. Кобальт — жизненно важный микроэлемент для высших организмов. Витамин B_{12} (кобаламин) содержит кобальт. При недостатке кобальта в организме развивается злокачественная анемия (тяжелое, опасное для жизни заболевание).

Радиоактивность. Искусственно получаемый радиоактивный нуклид кобальт-60 является источником жесткого γ-излучения; период полураспада 5,272 года. Используется в медицине для лечения злокачественных опухолей.

Получение. Металлургическая переработка арсенидных и сульфоарсенидных руд (содержащих Co и Ni), включающая следующие стадии: обжиг руды, перевод соответствующих оксидов в раствор при обработке кислотами, отделение от никеля осаждением гидроксида $Co(OH)_3$ действием раствора $NaClO$ при pH 3,9—4,2 и при продувании воздуха, перевод в оксид и восстановление углем, алюминием или водородом.

Свойства (см. также табл. 42). Кобальт представляет собой серебристо-белый, слегка красноватый металл; более ковкий, твердый и прочный, чем сталь. При температуре до 1115° проявляет ферромагнитные свойства. На воздухе при обычных условиях устойчив; с щелочами не реагирует.

Применение. Кобальт используется для легирования железа (получение быстрорежущих сталей) и производства особо твердого сплава — победита (состоит из Co и WC).

Соединения кобальта. Соединения кобальта(II) устойчивы; кобальт(III) образует только комплексные соединения. Безводные соли кобальта(II) окрашены в синий цвет, кристаллогидраты — в розовый и красный цвет.

Хлорид кобальта(II) в виде кристаллогидрата $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ — красное вещество, которое нагреванием, в частности в водном растворе, может быть переведено в более бедное водой вещество синего цвета (на этом основано действие симпатических чернил), однако при охлаждении раствора снова появляется розово-красная окраска. Эту соль применяют как индикатор влажности воздуха. Гидроксид кобальта(II) $Co(OH)_2$ выпадает из водных растворов солей кобальта(II) в виде розового осадка при добавлении избытка щелочи (при недостатке щелочи образуется синий осадок основных солей различного состава). **Оксид кобальта(III)** получается в виде полигидрата $Co_2O_3 \cdot nH_2O$, который после высушивания представляет собой черно-коричневый порошок; применяют как синий краситель для стекла, фарфора и эмалей. Так называемое синее кобальтовое стекло — это силикат кобальта и калия (техническое название синяя смальта). **Стеарат кобальта(II)** $Co(C_{17}H_{35}COO)_2$ используется как сиккатив для масляных красок.

Кобальтовые краски:

кобальтовая синяя (тенарова синь) $(CoAl_2)O_4$
кобальтовая голубая $(CoSn)O_3$
кобальтовая зеленая (ринманова зелень) $CoO \cdot xZnO$, или $(Co_2Zn)O_4$
кобальтовая желтая (ауреолин) $K_3[Co(NO_2)_6]$
кобальтовая смальта — силикаты кобальта и калия

Обнаружение. Перлы буры и фосфатов окрашиваются соединениями кобальта в синий цвет.

27.7. НИКЕЛЬ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Элемент никель Ni; известные степени окисления — (+II), реже (+III) и (+IV).

Открытие. Никель впервые получен в виде металла в 1751 г. (Кронстедт, Швеция), однако еще в Древнем Китае было известно много никельсодержащих сплавов.

Распространение в природе. В земной коре никель встречается только в связанном виде (его спутники: Co, As, Sb); в железных метеоритах содержится самородный никель (до 8 %).

Минералы:

никелин (красный никелевый колчедан, купферникель) NiAs
хлоантит (белый никелевый колчедан) $(Ni, Co, Fe)As_2$
гарниерит $(Mg, Ni)_6(Si_4O_{11})(OH)_6 \cdot H_2O$ и другие силикаты
магнитный колчедан (Fe, Ni, Cu)S

Получение. Для промышленного получения никеля применяют гарниерит и магнитный колчедан.

1. Силикатную руду восстанавливают угольной пылью во вращающихся трубчатых печах до железо-никелевых окатышей (5—8 % Ni), которые затем очищают от серы, прокаливают и обрабатывают раствором аммиака. После подкисления раствора из него электролитически получают металл.

2. Карбонильный способ (метод Монда). Вначале из сульфидной руды получают медно-никелевый штейн, над которым пропускают CO под высоким давлением. Образуется легколетучий тетракарбонилникель $[Ni(CO)_4]$, термическим разложением которого выделяют особо чистый металл.

3. Алюминотермический способ восстановления никеля из оксидной руды:

$$3NiO + 2Al = 3Ni + Al_2O_3$$

Существуют и другие методы получения никеля.

Свойства (см. также табл. 42). Никель представляет собой слегка желтоватый серебристый металл, очень ковкий и тягучий. До температуры 356 °C проявляет ферромагнитные свойства. Весьма устойчив на воздухе, медленно реагирует с кислотами и совсем не реагирует с щелочами.

Применение. Никель — компонент сплавов, например специальных сталей, монетного сплава, материал для изготовления анодных пластин (при гальваническом никелировании), лабораторной посуды и оборудования, катализатор гидрирования. Используется в производстве никель-кадмиевых аккумуляторов.

Сплавы:

монель-металл (65—67 % Ni + 30—32 % Cu + 1 % Mn), жаростойкий до 500 °С, очень коррозионно-устойчив;

нихром, сплав сопротивления (60 % Ni + 40 % Cr);

пермаллой (76 % Ni + 17 % Fe + 5 % Cu + 2 % Cr), обладает высокой магнитной восприимчивостью при очень малых потерях на гистерезис;

инвар (65 % Fe + 35 % Ni), почти не удлиняется при нагревании.

Кроме того, к сплавам никеля относятся никелевые и хромоникелевые стали, нейзильбер и различные сплавы сопротивления типа константана, никелина и манганина (см. 20.2).

Никелирование — создание никелевого покрытия на поверхности другого металла с целью предохранения его от коррозии. Проводится гальваническим способом с использованием электролитов, содержащих сульфат никеля(II), хлорид натрия, гидроксид бора, поверхностно-активные и глянцующие вещества, и растворимых никелевых анодов. Толщина получаемого никелевого слоя составляет 12—36 мкм. Устойчивость блеска поверхности может быть обеспечена последующим хромированием (толщина слоя хрома 0,3 мкм).

Бестоковое никелирование проводится в растворе смеси хлорида никеля(II) и гипофосфита натрия в присутствии цитрата натрия:

$$NiCl_2 + NaH_2PO_2 + H_2O = Ni + NaH_2PO_3 + 2HCl$$

Процесс проводят при pH 4—6 и 95 °С.

Соединения никеля. Наиболее важные и устойчивые — соединения никеля(II). **Сульфат никеля(II)** кристаллизуется из водного раствора с семью молекулами воды; кристаллогидрат $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ **(никелевый купорос)** — изумрудно-зеленые кристаллы, легко растворимые в воде; применяют при никелировании. **Оксид никеля(II)** NiO — серо-зеленый порошок. **Гидроксид никеля(II)** $Ni(OH)_2$ выпадает из растворов солей никеля при добавлении щелочей в виде ярко-зеленого осадка; амфотерности не проявляет. **Сульфид никеля(II)** NiS — черный осадок. **Тетракарбонилникель** $[Ni(CO)_4]$ — бесцветная жидкость, т. кип. 43 °С. Ядовит. Получается при обработке мелкораздробленного никеля монооксидом углерода при 50 °С. При 200 °С разлагается и на холодных стенках сосуда образуется «никелевое зеркало».

27.8. ЛЕГКИЕ ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Рутений

Рутений Ru (см. также табл. 43) относится к редчайшим элементам. Открыт в 1844 г. (К. К. Клаус, Россия). В земной коре встречается в самородном виде как спутник других платиновых металлов (в так называемом осмириде — сплаве Os и Ir). Представляет собой серебристо-белый, очень твердый, хрупкий и высокоплавкий металл. Не растворим в царской водке, растворяется в насыщенной кислородом хлороводородной кислоте.

Рутений в своих соединениях проявляет степень окисления (+VIII). **Оксид рутения(VIII)** RuO_4 — желтые летучие иглообразные кристаллы, т. пл. 25 °С, т. кип. 100 °С; реагирует с водой.

Родий

Родий Rh (см. также табл. 43) впервые обнаружен в 1803 г. (Волластон, Англия). В земной коре встречается как спутник платины и золота. Представляет собой серебристо-белый с сильным блеском, нерастрескивающийся и ковкий металл. В компактном состоянии устойчив к действию всех кислот.

Применяют как катализатор (платино-родиевые сетки при окислении NH_3 до NO), как компонент термопар и для родирования — получения кроющего покрытия на серебряных изделиях для предотвращения их потемнения под действием H_2S.

Соли родия(III), например **сульфат родия(III)** $Rh_2(SO_4)_3$, окрашены в розово-красный цвет.

Палладий

Палладий Pd (см. также табл. 43) выделен в свободном виде в 1803 г. (Волластон, Англия). В земной коре находится как спутник платины и золота. Представляет собой серебристо-белый с сильным блеском металл. Хорошо подвергается ковке. Несколько более твердый и тягучий, чем платина. Палладий легко поглощает (поверхностью и объемом) газообразный водород, который в палладии переходит в атомное состояние. Этим обусловлены каталитические свойства металла; водород H_2 легко регенерируется при нагревании, а палладий становится хрупким и пористым. На воздухе устойчив, переводится в раствор только концентрированной азотной кислотой с образованием нитрата палладия(II). Палладий применяют как катализатор гидрирования, компонент серебряных зубопротезных сплавов.

Соли палладия(II) обычно устойчивы. **Нитрат палладия(II)** $Pd(NO_3)_2$ образует желто-коричневые гигроскопичные кристаллы.

27.9. ТЯЖЕЛЫЕ ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Осмий

Осмий Os (см. также табл. 43) открыт в 1804 г. (Теннант, Англия). В природе встречается в платиновых рудах в виде нерастворимого в царской водке сплава осмирида (52 % Ir, 27 % Os, 10 % Pt, 6 % Ru, 1,5 % Rh). Представляет собой голубовато-белый, высокоплавкий, очень твердый и хрупкий металл.

Порошкообразный осмий окисляется концентрированной азотной кислотой и кислородом воздуха, при этом образуется **оксид осмия(VIII)** OsO_4 — светло-желтые летучие кристаллы, т. пл. 40 °С. Пары OsO_4 раздражающе действуют на глаза и кожу. Оксид OsO_4 восстанавливается до **оксида осмия(IV)** OsO_2.

Иридий

Иридий Ir (см. также табл. 43) обнаружен в 1804 г. (Теннант, Англия). В природе встречается в платиновых рудах в составе сплава осмирида (см. выше). Представляет собой серебристо-белый, очень твердый, хрупкий

металл. Самый тяжелый из всех металлов. Не реагирует ни с какими кислотами, даже с царской водкой. Применяют как компонент сплава, из которого изготавливают наконечники перьев авторучек, и как легирующую добавку к платине, повышающую ее твердость.

Платина

Открытие. Платина Pt известна с древнейших времен, первое подробное описание платины появилось в Европе в 1748 г. (де Уллоа, Испания). Чистый металл получен в 1803 г. (Волластон, Англия).

Распространение в природе. Платина встречается в самородном виде в смеси с другими платиновыми металлами.

Получение. Сырье (самородная платина, шламы, содержащие платиновые металлы) обрабатывают царской водкой, после очистки водной суспензией $Ca(OH)_2$ (известковым молоком) осаждают при действии раствора аммиака малорастворимую соль — гексахлороплатинат(IV) аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$, называемую платиновым нашатырем, и ее прокаливают:

$$3(NH_4)_2[PtCl_6] = 3Pt + 2N_2 + 18HCl + 2NH_3$$

Получают *губчатую платину.*

Свойства (см. также табл. 43). Белый пластичный очень тяжелый металл. Хорошо прессуется. При нагревании подвергается ковке и сварке.

В тонкодисперсном состоянии (*платиновая чернь*) хорошо поглощает водород и кислород; на этом основаны каталитические свойства платины. Компактная платина переводится в раствор только царской водкой:

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O$$

Применение. Материал для изготовления химической посуды, оборудования (тигли, чашки, электроды и т. д.), фильер, ювелирных изделий. Используется как катализатор, особенно в процессах гидрирования и окисления.

Соединения платины. К важнейшим соединениям относится **гексахлороплатинат(IV) водорода** (гексахлороплатиновая кислота) $H_2[PtCl_6]$ — коричнево-красные гигроскопичные кристаллы. Соли этой комплексной кислоты обычно имеют желтую окраску; среди них мало растворимы в воде соли аммония, натрия, калия, рубидия, цезия и серебра(I). Тетрацианоплатинат(II) бария $Ba[Pt(CN)_4]$ флюоресцирует зеленым светом под действием рентгеновских или α-лучей, входит в состав покрытий люминесцентных экранов.

В. Органическая химия

28. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

28.1. ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органические соединения. Предметом изучения органической химии являются органические вещества. Органическая химия — это *химия соединений углерода.*

К органическим соединениям причисляют не только природные вещества, которые образуются при развитии растений или в результате жизнедеятельности животных, но и многие искусственно полученные в лаборатории вещества, которые по строению аналогичны природным веществам. В виде исключения угольная кислота, карбонаты, карбиды, оксиды углерода и карбонилы металлов относятся к неорганическим соединениям.

В состав молекул органических веществ наряду с углеродом входят немногие химические элементы. Это прежде всего водород H, кислород O, азот N, сера S, галогены F, Cl, Br и I, фосфор P. Остальные элементы редко встречаются в органических соединениях; органические вещества, содержащие благородные газы, неизвестны.

Несмотря на незначительное число элементов, входящих в состав органических веществ, число органических соединений намного превосходит число неорганических соединений. В настоящее время известно примерно пять миллионов органических и триста тысяч неорганических веществ.

Тип химической связи. В молекулах органических веществ атомы элементов связаны ковалентно. Во многих органических соединениях ковалентные связи являются полярными (см. 6.7); ионный тип связи реализуется только в солях органических кислот, таких как ацетат натрия $NaCH_3COO$ и др.

Если атом углерода образует только одинарные связи, то он находится в центре тетраэдра молекулы, в вершины которого ориентированы sp^3-гибридные атомные орбитали углерода (см. 6.5). При наличии двойной связи атомные орбитали углерода гибридизуются по типу sp^2, а при наличии тройной связи — по типу sp.

Углеродные цепи и циклы. Атомы углерода способны связываться в цепи и циклы (замкнутые цепи). Циклы бензольного типа — ароматические циклы — отличаются от замкнутых цепей алициклических соединений. Циклы могут включать наряду с атомами углерода атомы азота, кислорода или серы — *гетероциклы.* На приведенной ниже схеме дана классификация органических соединений по строению углеродной цепи:

```
                    Органические соединения
                              |
          ┌───────────────────┴───────────────────┐
          ↓                                       ↓
Ациклические (алифатические)                 Циклические
        (без циклов)                         (с циклами)
                                                  |
                      ┌───────────────────────────┴──────────────┐
                      ↓                                          ↓
               Карбоциклические                          Гетероциклические
                      |
          ┌───────────┴───────────┐
          ↓                       ↓
   Алициклические           Ароматические
```

Гомологические ряды — это ряды соединений, в каждом из которых последующий член ряда отличается от предыдущего на группу CH_2. Например, насыщенные углеводороды (алканы) составляют следующий гомологический ряд (см. 29.1):

$$CH_4 \xrightarrow{CH_2} C_2H_6 \xrightarrow{CH_2} C_3H_8 \xrightarrow{CH_2} C_4H_{10} \xrightarrow{CH_2} \ldots$$

В пределах гомологического ряда физические свойства *гомологов* закономерно изменяются при удлинении цепи.

28.2. ИЗОМЕРИЯ

Под изомерией понимают существование молекул с одинаковыми суммарными формулами (брутто-формулами), но с различным строением или различным расположением атомов в пространстве. Химические и физические свойства изомерных веществ различаются.

Структурная изомерия. Этот вид изомерии обусловлен различным взаимным расположением атомов в молекулах.

Возможны следующие виды структурной изомерии:

изомерия углеродного скелета, обусловленная различным порядком связи атомов, образующих скелет молекулы органического соединения, например

```
                                         |
                                        —C—
  |   |   |   |   |                  |   |   |   |
 —C—C—C—C—C—                         —C—C—C—C—
  |   |   |   |   |                  |   |   |   |
```

неразветвленная цепь (нормальные соединения)   разветвленная цепь (*изо*-соединения)

изомерия положения, обусловленная различным положением одинаковых заместителей или функциональных групп при одной и той же углеродной цепи, например

```
          Cl              Cl
  |   |   |           |   |   |
 —C—C—C—             —C—C—C—
  |   |   |           |   |   |
```

таутомерия (ранее десмотропия), вызываемая изменением положения одного из атомов водорода, что приводит к превращениям двух структурных изомеров друг в друга по обратимой реакции, например

$$CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3—C(OH)=CH—COOC_2H_5$$

кетон енол

или

антрагидрохинон ⇄ оксантрон

Пространственная изомерия (стереоизомерия). Этот вид изомерии обусловлен различным пространственным расположением атомов при одинаковом порядке их связывания. Наиболее распространены для органических соединений два типа стереоизомерии — геометрическая и оптическая изомерия.

Геометрическая изомерия (или *цис-транс*-изомерия) характерна для непредельных органических соединений. Двойная связь у таких соединений не допускает свободного вращения вокруг связи углерод — углерод (при одинарной связи С—С такое вращение существует). *цис*-Форма отличается тем, что два заместителя X в молекуле расположены по одну сторону плоскости двойной связи, а в *транс*-форме они находятся на разных сторонах, например:

цис-изомер *транс*-изомер

Оптическая изомерия обусловлена наличием асимметрического атома углерода С*, т. е. атома углерода, связанного с четырьмя различными заместителями. Все молекулы, которые содержат асимметрический атом углерода, оптически активны: их растворы вращают плоскость поляризованного света.

Вещества с асимметрическим атомом углерода существуют в виде двух *оптических*, или *зеркальных*, изомеров, один из которых называется правовращающим, другой — левовращающим. Конфигурацию правовращающего изомера обозначают символом *D*, а левовращающего изомера — символом *L*. Оба зеркальных изомера называют также *оптическими антиподами*.

Отнесение изомеров к *D*- или *L*-ряду проводится путем сравнения с конфигурацией эталона; в качестве такового выбран правовращающий (+) глицериновый альдегид для *D*-ряда и левовращающий (—) глицериновый альдегид для *L*-ряда [знаки (+) и (—) указывают на направление вращения плоскости

поляризации света]:

$$\begin{array}{cc} \begin{array}{c} CHO \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} & \begin{array}{c} CHO \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array} \end{array}$$

эталон *D*-ряда эталон *L*-ряда

Соединения с конфигурацией эталона *D*-ряда относят к этому ряду (аналогично и для *L*-ряда) независимо от направления вращения плоскости поляризации света данным веществом *. Например, получаемая из *D*(+)-глицеринового альдегида винная кислота оказывается левовращающей, т. е. *D*(—)-винной кислотой (см. 32.5).

Смеси равных количеств оптических антиподов, направления вращения которых взаимно противоположны, называются *рацематами*. Обычно при синтезах получают рацематы, например виноградную, или *DL*-винную кислоту, которые можно разделить на оптически активные изомеры различными способами.

28.3. ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В зависимости от природы реагирующих друг с другом частиц и продуктов реакции органические реакции можно отнести к трем основным типам: замещения, присоединения и отщепления. Органические процессы часто состоят из различных реакций. Кроме того, при некоторых реакциях наряду с основным процессом протекают внутримолекулярные перегруппировки.

Реакции замещения

Под замещением понимают замену атома или группы атомов на другой атом или группу атомов. В реакции замещения всегда образуются два различных продукта. Тип таких реакций обозначается символом *S*.

Существует несколько разновидностей реакций замещения.

Галогенирование (заместительное) — замещение водорода на галоген, обычно хлор или бром (обозначение типа реакции S_R, см. 28.6). Фтор реагирует с большинством органических веществ со взрывом, поэтому для получения фторпроизводных используют не прямое фторирование, а косвенные способы. С иодом прямое замещение не протекает из-за энергетических затруднений. Для галогенирования алифатических углеводородов необходимо активирование процесса мощным источником света, а для галогенирования ароматических углеводородов — ускорение с использованием катализаторов.

Конденсация — замещение с отщеплением простых молекул (обозначение типа реакции S_N, см. 28.6).

---

* По рекомендациям ИЮПАК оптические антиподы обозначают символами *R* (правовращающий) и *S* (левовращающий). Эти обозначения основаны не на сравнении строения с эталоном, а на правилах, учитывающих последовательное и пространственное расположение четырех заместителей у асимметрического атома углерода.

П р и м е р ы. 1. Этерификация (см. 32.6):

Спирт + Кислота ⇄ Сложный эфир + Вода

2. Образование алкилгалогенидов из спиртов и галогеноводородов или галогенидов фосфора и серы (см. 33.1).

3. Поликонденсация — взаимодействие мономеров — относительно низкомолекулярных соединений, содержащих две или более функциональные группы, с образованием высокомолекулярного соединения (полимера), сопровождающееся выделением низкомолекулярных веществ, чаще всего воды (см. 42.1).

Расщепление сложных эфиров (омыление, или гидролиз) — замещение при действии воды (обозначение типа реакции S_N):

Сложный эфир + Вода ⇄ Спирт + Кислота

Если омыление катализируется катионами оксония (*кислотный гидролиз*), то реакция обратима; омыление в щелочной среде (*щелочной гидролиз*) — необратимая реакция:

Сложный эфир + Щелочь ⟶ Спирт + Соль

Аммонолиз — замещение при действии аммиака (обозначение S_N):

Галогенангидрид кислоты + Аммиак ⟶
⟶ Амид кислоты + Галогенид аммония

(пример см. в 34.3).

Реакции присоединения

Под присоединением понимают введение неорганических и органических групп в молекулу непредельного органического соединения, происходящее с частичным разрывом кратных связей. При этом двойные связи превращаются в одинарные, а тройные связи — в двойные или одинарные связи. Тип таких реакций обозначается символом *A*.

Существует несколько разновидностей реакций присоединения.

Гидрирование, или гидрогенизация, — каталитическое присоединение водорода (обозначение типа реакции A_N).

П р и м е р. Гидрирование этилена с образованием этана:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \rightleftarrows CH_3{-}CH_3$$

В качестве катализатора ранее использовали платиновую чернь или палладий; в настоящее время обычно применяют высокодисперсный никель или смешанные катализаторы ($Cr_2O_3 + Cu$).

Гидратация — присоединение воды (обозначение A_E).

П р и м е р. Гидратация этилена с образованием этанола:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3{-}CH_2OH$$

Этот процесс протекает при 300 °С и 7 МПа в присутствии катализатора H_3PO_4.

Гидрогалогенирование — присоединение галогеноводородов (обозначение A_E).

Пример. Гидрогалогенирование пропилена с образованием 2-галогенпропана:

$$CH_3—CH═CH_2 + HX \rightleftharpoons CH_3—CHX—CH_3$$

Для углеводородов с более чем двумя атомами углерода галоген присоединяется к наиболее бедному водородом атому углерода. Это соответствует *правилу Марковникова*:

присоединение протонных кислот и воды к несимметричным алкенам происходит таким образом, что атом водорода кислоты или воды соединяется с более гидрогенизированным атомом углерода.

Данное правило нарушается очень редко; оно было сформулировано в 1869 г. русским химиком В. В. Марковниковым.

Галогенирование (присоединительное) — присоединение галогенов Cl_2, Br_2 или I_2 (обозначение A_R). Для проведения присоединительного галогенирования алифатических углеводородов необходимо каталитическое действие следов влаги или галогеноводородов, а при галогенировании ароматических углеводородов — воздействие мощного источника света (необходимость в катализаторе отсутствует).

Эпоксидирование — присоединение кислорода с образованием оксидного кольца (обозначение A_E).

Пример. Каталитическое присоединение молекулярного кислорода к этилену с образованием этиленоксида:

$$2CH_2 = CH_2 + O_2 \xrightarrow{Ag} \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH_2—CH_2}$$

Наиболее общим методом получения оксидного кольца является взаимодействие с органическими пероксикислотами типа $CH_3—CO(OOH)$; в некоторых реакциях используют окислительные свойства пероксида водорода H_2O_2.

Присоединение хлорноватистой кислоты $HClO$ — введение в молекулу непредельного соединения групп OH и Cl (обозначение A_E).

Пример. Присоединение HClO к этилену с образованием 2-хлорэтанола-1 (этиленхлоргидрина):

$$CH_2═CH_2 + HClO \longrightarrow CH_2(OH)—CH_2Cl$$

При последующем отщеплении HCl от хлоргидрина образуется соответствующий эпоксид (в данном примере — этиленоксид).

Присоединение циановодорода, карбоновых кислот, спиртов — см. 29.3.

Полимеризация — синтез полимеров, который заключается в связывании одинаковых (*изополимеризация*) или различных (*совместная полимеризация, сополимеризация*) молекул мономеров (см. также 42.1).

Процесс любой полимеризации протекает в три стадии:

стадия I — инициирование, стадия II — рост цепи, стадия III — обрыв цепи.

В зависимости от природы мономеров реакции отличаются по энергии активации, по инициаторам, обеспечивающим развитие процесса полимеризации, и по условиям, которые регулируют длину цепи полимера.

Пример. Процесс образования поливинилхлорида из винилхлорида по радикальной полимеризации (т. е. с переводом молекулы мономера в радикал) протекает по стадиям:

стадия I — инициирование

$$H_2C{=}CHCl \xrightarrow{\text{инициатор}} H_2\dot{C}{-}\dot{C}HCl$$

стадия II — рост цепи (x — степень полимеризации)

$$xH_2\dot{C}{-}\dot{C}HCl \longrightarrow H_2\dot{C}{-}CHCl({-}CH_2{-}CHCl{-})_{x-2}CH_2{-}\dot{C}HCl$$

стадия III — обрыв цепи

$$H_2\dot{C}{-}CHCl({-}CH_2{-}CHCl{-})_{x-2}CH_2{-}\dot{C}HCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow H_3C{-}CHCl({-}CH_2{-}CHCl{-})_{x-2}CH{=}CHCl$$

При радикальной полимеризации обрыв цепи достигается либо образованием в конце цепи двойной связи C—C с одновременной миграцией атома водорода в начало цепи (как показано выше), либо формированием циклов. При ионной полимеризации обрыв цепи происходит в результате присоединения противоиона.

Полиприсоединение (см. 42.1) — особый тип реакции присоединения, осуществляемой без расщепления кратных связей углерод — углерод. В этом случае реагируют две различные функциональные группы, которые находятся или в одинаковых, или в двух различных молекулах, без отщепления низкомолекулярных соединений. Присоединение происходит по связи C=N или C=O.

Пример. Полиприсоединение осуществляется между цианат-N-группой (изоцианат-группой) и гидроксигруппой при получении полиуретанов (подробнее см. 42.1):

$$\cdots + O{=}C{=}N{-}R{-}N{=}C{=}O + HO{-}R'{-}OH + \cdots \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \cdots + O{=}C{=}N{-}R{-}NH{-}CO{-}OR'{-}OH + \cdots$$

На этой реакции основано получение ценного продукта — полиуретанового каучука.

Реакции отщепления (реакции элиминирования)

Под элиминированием понимают отщепление атомов или групп атомов от органической молекулы с формированием кратной связи. Поэтому реакции отщепления обратны реакциям присоединения. Тип реакции отщепления обозначается символом E.

Существует несколько разновидностей реакций отщепления.

Дегидрирование, или дегидрогенизация, — отщепление водорода путем окисления или нагревания (пиролитическое дегидрирование; обозначение типа реакции E_E, см. 28.6).

Дегидратация — отщепление воды (обозначение типа реакции E_N, см. 28.6).

Дегидрогалогенирование — отщепление галогеноводородов путем действия щелочей на дигалогеналканы (обозначение типа реакции E_N).

Примеры.

$$CH_2Br—CHBr—CH_3 \xrightarrow[-2HBr]{} CH{\equiv}C—CH_3$$

1,2-дибромпропан — пропин

$$CH_2Cl—CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{} CH_2{=}CHCl$$

1,2-дихлорэтан — винилхлорид

В результате дегидрогалогенирования дигалогеналканы переходят в алкины или галогеналкены.

28.4. МЕЗОМЕРИЯ

В органических молекулах двойные связи $C{=}C$ могут быть:

кумулированными, т. е. следующими непосредственно друг за другом

пентадиен-1,2 $\quad CH_2{=}C{=}CH—CH_2—CH_3$

сопряженными, т. е. разделенными одной одинарной связью

пентадиен-1,3 $\quad CH_2{=}CH—CH{=}CH—CH_3$

изолированными, т. е. разделенными двумя или несколькими одинарными связями

пентадиен-1,4 $\quad CH_2{=}CH—CH_2—CH{=}CH_2$

Тройные связи $C{\equiv}C$ также могут оказаться сопряженными или изолированными.

В молекулах с сопряженными связями истинное распределение электронной плотности является промежуточным между распределениями в двух или нескольких классических формулах. Это положение лежит в основе теории мезомерии, описывающей электронное строение химических соединений с сопряженными связями.

Состояние мезомерии возможно, если имеются следующие структурные предпосылки: 1) наличие сопряженных кратных, особенно двойных связей углерод—углерод или кратных связей углерод—гетероэлемент

$$\cdots—C{=}C—C{=}C—\cdots, \qquad \cdots—C{=}C—C{=}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}, \qquad \cdots—C{=}C—C{\equiv}\ddot{N}$$

2) наличие двойной связи, сопряженной с неподеленной электронной парой атома гетероэлемента

$$\cdots—C{=}C—\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

Пространственным условием возникновения мезомерии является расположение соответствующей системы связей в одной плоскости. Сущность мезомерии заключается в том, что π-электроны сопряженных двойных связей (см. 6.5) находятся не строго между двухкратно связанными атомами углерода, а в отличие от σ-электронов более или менее равномерно распределены по всей мезомерной системе связей, т. е. делокализованы. При таком распределении высвобождается энергия мезомеризации, а следовательно, мезомерная система должна приобрести большую устойчивость.

Пример. Получить сильно ненасыщенный циклогексатриен, молекулы которого содержали бы кольцевую систему с тремя сопряженными двойными связями (формулы 1 и 2), не удается, в действительности образуется относительно более насыщенный и более устойчивый бензол (формула 2) — родоначальник ароматических соединений. Шесть π-электронов циклогексатриена при сильном выигрыше энергии равномерно распределяются (делокализуются) по всей кольцевой системе (связывающие молекулярные орбитали π-электронов представляют собой пространственное кольцо, расположенное над и под плоскостью молекулы)

1 → 2 ← 3

Таким образом, возникает мезомерная (в данном случае — ароматическая) система связей.

В циклооктатетраене (замкнутая циклическая система с четырьмя двойными связями) мезомерии быть не может, так как молекула не является плоской, а имеет конформацию «ванны».

Действительное строение бензола (формула 2) промежуточно между строением 1 и 3. Конечно, во многих случаях можно пользоваться классическим (традиционным) изображением молекулы бензола в виде формулы 1 (или равнозначной ей формулы 3) вместо реальной формулы 2. Такие формулы, как 1 и 3 для бензола, которые при наложении приводят к мезомерной структуре, называются *граничными формулами*. Мезомерную структуру обычно изображают двумя граничными формулами, соединенными двусторонней стрелкой (↔) *:

Граничные формулы могут быть записаны в форме, отображающей полярность молекулы. Например, действительное строение винилхлорида (формула 6) соответствует состоянию молекулы, промежуточному между неполярной граничной формулой 4 и полярной граничной формулой 5:

$$\underset{4}{CH_2{=}CH{-}\ddot{\underset{..}{Cl}}:} \longleftrightarrow \underset{5}{:\bar{C}H_2{-}CH{=}\overset{+}{\underset{..}{Cl}}:} \qquad \underset{6}{CH_2{=}CH{-}\ddot{\underset{..}{Cl}}:}$$

Полярная граничная формула 5 винилхлорида следует из неполярной формулы 4: атом хлора передает один электрон на соседний атом углерода и тем самым делает свою неподеленную электронную пару связывающей, при

* Мезомерную стрелку (↔) нельзя заменять на знак обратимости (⇄). В мезомерной системе связей нет химического равновесия между различными молекулами, и она существует только как один вид молекул, строение которых одинаково и находится между указанными граничными формулами.

этом атом хлора приобретает положительный заряд. Передача электрона (положительный мезомерный эффект, см. 28.5) проходит через соседний (с атомом хлора) атом углерода к концевому атому углерода, который приобретает отрицательный заряд. Такие сдвиги (электронные смещения) показаны изогнутыми стрелками в реальной формуле **6** для винилхлорида.

В бутадиене-1,3 четыре π-электрона обеих двойных связей распределены по общей сопряженной системе связей. Реальное состояние связей описывается наложением трех граничных формул

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \quad \mathbf{7}$$

$$\updownarrow \qquad\qquad \updownarrow$$

$$\overset{+}{C}H_2{-}CH{=}CH{-}\overset{-}{\underset{\bullet\bullet}{C}}H_2 \quad \mathbf{8} \qquad \overset{+}{C}H_2{-}\overset{-}{\underset{\bullet\bullet}{C}}H{-}CH{=}CH_2 \quad \mathbf{9}$$

из которых неполярная формула **7** считается классической графической формулой бутадиена-1,3.

Для нитрогруппы NO_2 и карбоксилат-иона COO^- граничными формулами будут:

$$-\overset{+}{N}\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!= \ddot{O}: \\ \searrow \ddot{\underset{\bullet\bullet}{O}}:^- \end{matrix} \longleftrightarrow -\overset{+}{N}\begin{matrix}\nearrow \ddot{\underset{\bullet\bullet}{O}}:^- \\ \searrow\!\!\!\!= \underset{\bullet\bullet}{O}: \end{matrix} \quad \text{и} \quad -C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!= \ddot{O}: \\ \searrow \ddot{\underset{\bullet\bullet}{O}}:^- \end{matrix} \longleftrightarrow -C\begin{matrix}\nearrow \ddot{\underset{\bullet\bullet}{O}}:^- \\ \searrow\!\!\!\!= \underset{\bullet\bullet}{O}: \end{matrix}$$

При химических реакциях мезомерное (т. е. действительное) строение под влиянием реагента-партнера может приближаться к одной из граничных формул.

28.5. ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Заместители и их влияние

Атомы или группы атомов, которые замещают в молекуле углеводорода один или несколько атомов водорода, называются *заместителями*. Распространенными заместителями являются

$$-Cl,\ =O,\ >C{=}O,\ -OH,\ -NH_2,\ -COOH,\ -CH_3,\ -C_2H_5$$

Атом заместителя, связанный непосредственно с атомом углерода, называется центральным атомом (например, атом N в аминогруппе $-NH_2$).

Заместитель всегда оказывает влияние на атом C, с которым он связан. Это влияние обусловлено либо различием в электроотрицательности элементов (*индуктивный*, или *индукционный, эффект, I-эффект*), либо участием центрального атома заместителя в мезомерной системе связей (*мезомерный эффект, M-эффект*). Заместитель может оттягивать электронную плотность на себя (возникают отрицательные $-I$- и $-M$-эффекты) или отдавать часть своей электронной плотности (возникают положительные $+I$- и $+M$-эффекты).

Через ближайший к заместителю атом углерода такие электронно-притягивающий и электронно-оттягивающий эффекты распространяются на всю систему связей. Влияние данного заместителя передается в постоянно уменьшающейся мере всем последующим атомам углерода основной цепи и при-

соединенным к ним другим заместителям. Тем самым обусловливается реакционная способность атомов углерода и функциональных групп, например сила карбоновых кислот в водном растворе (см. ниже).

Знак эффекта совпадает со знаком заряда, который приобретает заместитель (центральный атом заместителя) в результате смещения электронной плотности. Оттягивание на себя электронов — это отрицательный эффект, а отдача своих электронов — это положительный эффект.

Если заместитель вызывает оба (*I*- и *M*-) эффекта, то в зависимости от знака их совместное действие может как усиливаться (при одноименных знаках), так и ослабляться (при разноименных знаках). Так, атом хлора вследствие высокой электроотрицательности этого элемента является *электроноакцепторным* заместителем и вызывает —*I*-эффект. Однако если атом хлора участвует в мезомерной системе связей, то он проявляет себя как *электронодонорный* заместитель и обусловливает +*M*-эффект. В хлорсодержащих ароматических соединениях преобладает электроноакцепторное влияние заместителя.

Индуктивный эффект

Индуктивный эффект проявляется в соединениях любого типа (в отличие от мезомерного эффекта). Индуктивное влияние заместителя вызывает поляризацию молекулы и возникновение частичных зарядов. В то время как связь С—Н можно рассматривать как почти неполярную, связь углерод—заместитель достаточно полярная, поскольку заместители (в соответствии с электроотрицательностью элементов) обусловливают появление эффективных зарядов (δ+) и (δ—) на атоме углерода и атоме-партнере по связи, например

$$\geq\overset{\delta+}{C}—\overset{\delta-}{Cl} \quad и \quad \geq\overset{\delta-}{C}—\overset{\delta+}{Na}$$

Отрицательный индуктивный эффект (—*I*-эффект). Заместители с электроотрицательностью большей, чем у углерода или водорода, проявляют по отношению к атому С электроноакцепторное действие. Такой заместитель (центральный атом заместителя) приобретает частичный отрицательный заряд (δ—), а связанный с заместителем атом С — частичный положительный заряд (δ+). Этот атом углерода, хотя и в ослабленной степени, оказывает притягивающее действие на электроны следующих связей, так что и последующие атомы С приобретают меньший, но тоже положительный заряд (δ+). Смещение электронной плотности быстро ослабевает по мере удаления от заместителя.

Смещение электронной плотности под влиянием электроноакцепторного заместителя можно показать в формуле соединения стрелкой (направление стрелки — по увеличению электронной плотности) или с помощью уменьшающихся эффективных зарядов (δ+ > δδ+ > δδδ+):

$$\cdots\rightarrow C\rightarrow \underset{\uparrow H}{\overset{H\downarrow}{C}}\rightarrow \underset{\uparrow H}{\overset{H\downarrow}{C}}\rightarrow Cl \quad и \quad \cdots —\overset{|\delta\delta\delta+}{C}—\underset{H^{\delta\delta\delta+}}{\overset{H^{\delta\delta\delta+}}{C^{\delta\delta+}}}—\underset{H^{\delta\delta+}}{\overset{H^{\delta\delta+}}{C^{\delta+}}}—Cl^{\delta-}$$

Наряду с атомами элементов, имеющих высокую электроотрицательность (—F, —Cl, —Br, —I, =O, =S), отрицательный индуктивный эффект проявляют и те многоэлементные заместители, в которых указанные атомы не являются центральными (но из-за большого их числа усиливают влияние всего заместителя), например группы $—CF_3$, $—CCl_3$ и $—CHCl_2$, а также такие группы, как —OH, $—NO_2$, $—NH_2$, —OR, —CHO, —COOH, —COOR и —CN и все радикалы ненасыщенных углеводородов типа $—CH{=}CH_2$ и $—C{\equiv}CH$.

Однозначную последовательность по изменению $—I$-эффекта для этих групп привести нельзя, так как на данный эффект может накладываться противоположное действие *M*-эффекта.

Положительный индуктивный эффект (+*I*-эффект). Заместители с более низкой, чем у углерода и водорода, электроотрицательностью оказывают электронодонорное влияние. Они заряжают отрицательно (δ—) соседний атом C, а в ослабленной мере — и все последующие атомы:

$$\cdots\leftarrow \overset{\uparrow}{\underset{\downarrow}{C}} \leftarrow \overset{H}{\overset{\uparrow}{\underset{\underset{H}{\downarrow}}{C}}} \leftarrow \overset{H}{\overset{\uparrow}{\underset{\underset{H}{\downarrow}}{C}}} \leftarrow Na \quad \text{и} \quad \cdots—\overset{|\delta\delta\delta-}{C}—\overset{H^{\delta\delta\delta-}}{\overset{|\delta\delta-}{\underset{H^{\delta\delta\delta-}}{C}}}—\overset{H^{\delta\delta-}}{\overset{|\delta-}{\underset{H^{\delta\delta-}}{C}}}—Na^{\delta+}$$

К заместителям с $+I$-эффектом относятся все металлы, заряженные атомы O^- и S^- в солеобразных веществах, алкильные радикалы CH_3, C_2H_5 и др., особенно если они имеют достаточно сложное строение и короткую цепь, как *трет*-бутильная группа $C(CH_3)_3$.

Влияние *I*-эффекта на силу карбоновых кислот в водном растворе. Кислоты, имеющие заместители с индуктивным эффектом, будут тем сильнее, чем легче от их функциональной группы —COOH отщепляется катион H^+, т. е. чем меньше эффективный отрицательный заряд на атоме O группировки —OH, входящей в карбоксильную функциональную группу. Это означает, что атом кислорода должен по возможности слабее оттягивать электронную плотность на себя. Следовательно, заместители в углеводородном остатке, проявляющие $—I$-эффект, должны усиливать кислотность веществ, а заместители с $+I$-эффектом — ослаблять ее Напомним, что чем меньше значение $pK_к$, тем сильнее данная слабая кислота в водном растворе (см. 7.11).

Чем выше $—I$-эффект заместителя, тем сильнее кислота:

	$pK_к$		$pK_к$
$CH_3—COOH$	4,76	$CH_2Cl—COOH$	2,86
$CH_2I—COOH$	3,12	$CH_2F—COOH$	2,66
$CH_2Br—COOH$	2,86	$CH_2(NO_2)—COOH$	1,68

При увеличении пространственного удаления заместителя с $—I$-эффектом от карбоксильной группы сила кислоты уменьшается:

	$pK_к$
$CH_2Cl—CH_2—CH_2—COOH$	4,52
$CH_3—CHCl—CH_2—COOH$	4,06
$CH_3—CH_2—CHCl—COOH$	2,84

Чем больше число заместителей с $-I$-эффектом, тем сильнее кислота:

	$pK_к$
$CH_2Cl-COOH$	2,86
$CHCl_2-COOH$	1,29
CCl_3-COOH	0,89

Заместители с $+I$-эффектом понижают силу кислоты:

	$pK_к$
$H-COOH$	3,75
CH_3-COOH	4,76
$(CH_3)_3C-COOH$	5,05

Мезомерный эффект

Мезомерный эффект проявляется только в сопряженной системе связей в молекуле или ионе.

Отрицательный мезомерный эффект ($-M$-эффект). Атомы или группы атомов с кратными связями, например $=O$, $\equiv N$, $=NH$, участвуют в мезомерии связей (см. 28.4), при этом одна электронная пара кратной связи делокализуется, т. е. сдвигается к заместителю, что изображается полярной граничной формулой.

П р и м е р ы.

$$>C=\ddot{O} \longleftrightarrow >\overset{+}{C}-\overset{-}{\ddot{O}}: \qquad -C\equiv N \longleftrightarrow -\overset{+}{C}=\overset{-}{N}:$$

$$-N=\ddot{O} \longleftrightarrow -\overset{+}{N}-\overset{-}{\ddot{O}}: \qquad >C=NH \longleftrightarrow >\overset{+}{C}-\overset{-}{\ddot{N}}H$$

Вследствие отрицательного мезомерного эффекта кратно-связанный заместитель (или его центральный атом) заряжается отрицательно (отрицательный знак эффекта), он оттягивает электронную плотность от остальных связей, что вызывает появление на других атомах положительного заряда, например:

$$\text{акролеин} \quad CH_2=CH-C\begin{matrix}\nearrow\ddot{O}: \\ \searrow H\end{matrix} \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2-CH=C\begin{matrix}\nearrow\overset{-}{\ddot{O}}: \\ \searrow H\end{matrix}$$

К заместителям с $-M$-эффектом относятся группы $-CHO$, $-COOH$, $-COOR$, $-CN$, $-SO_2OH$ и $-NO_2$. В соответствующих производных бензола они называются *заместителями второго рода* (см. 38.1).

Положительный мезомерный эффект ($+M$-эффект). Заместители с неподеленной парой электронов, например $-\ddot{C}l:$, $-\ddot{O}H$, проявляют $+M$-эффект в мезомерной системе связей в результате того, что такая пара электронов делокализуется; в полярной граничной формуле указывается кратная связь с атомом C:

$$C-\ddot{C}l: \longleftrightarrow \overset{-}{C}=\overset{+}{C}l: \qquad C-\ddot{O}H \longleftrightarrow \overset{-}{C}=\overset{+}{O}H$$

Заместитель с неподеленной парой электронов частично теряет свой отрицательный заряд, а приобретает некоторый положительный заряд (положительный знак эффекта). Такой заместитель проявляет электронодонорные свойства по отношению к остальной части системы связей, электронная плотность на которой увеличивается, например:

$$\text{винилхлорид}\quad CH_2{=}CH{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\text{:} \longleftrightarrow \overset{-}{C}H_2{-}CH{=}\overset{+}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\text{:}$$

К заместителям, оказывающим $+M$-эффект на сопряженную систему связей, относятся —I, —Br, —Cl, —F, —OH, $—NH_2$ и $—O^-$. В производных бензола они называются *заместителями первого рода* (см. 38.1).

28.6. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПО ИХ МЕХАНИЗМУ

Основные понятия и определения

Химическая реакция между двумя веществами всегда представляет собой взаимное действие этих веществ друг на друга. Так, не только хлор действует на метан, но и метан на хлор, т. е. хлор не просто агрессивный газ, но он становится агрессивным под действием метана. Однако в органической химии предпочтительно считают, что хлор воздействует на метан. Исходя из этих позиций хлор называют *реагентом*, а метан — *субстратом*. Под субстратами обычно понимают вещества с большими молекулами, а под реагентами — вещества с малыми молекулами, т. е. реагент — это вещество с более простым составом, часто неорганического происхождения. Таким образом, в органических реакциях данный субстрат атакуется некоторым реагентом.

Различие между субстратом и реагентом удается провести далеко не всегда и часто устанавливается произвольно. Так, в реакциях этерификации карбоновую кислоту независимо от ее состава принимают за субстрат, а спирт, который может оказаться более сложным по составу, чем кислота, — за реагент.

В ходе реакции одни химические связи разрываются, а другие — образуются. Разрыв ковалентных связей может быть гомолитическим и гетеролитическим.

При гомолитическом разрыве (гомолиз) связывающая электронная пара разъединяется на неспаренные электроны

$$A\text{:}B \longrightarrow A\cdot + \cdot B$$

в результате образуются *свободные радикалы* — нейтральные частицы.

При гетеролитическом разрыве (гетеролиз) связывающая электронная пара остается у одного из ранее связанных атомов

$$A\text{:}B \longrightarrow A^+ + \text{:}B^-$$

и образуются *ионы* — противоположно заряженные частицы.

Атомы, молекулы, ионы, а также отдельные участки молекул могут обладать *электрофильностью* и *нуклеофильностью*.

Нуклеофил способен предоставить электронную пару для образования новой ковалентной связи вследствие избытка собственных электронов.

Электрофил способен использовать электронную пару партнера для образования новой ковалентной связи вследствие недостатка собственных электронов.

Таким образом, электронная пара нуклеофильного агента образует связь с электрофильным партнером. В качестве нуклеофильных реагентов могут выступать молекулы со свободной неподеленной электронной парой, такие как H_2O, NH_3; отрицательные ионы, например OH^-, Br^-; атомы C с частичным отрицательным зарядом $\overset{\delta-}{C}—M$ (где M — атом металла); соединения с кратными связями. К электрофильным реагентам относятся молекулы, содержащие атомы с незаполненной внешней электронной оболочкой, такие как $AlCl_3$, BF_3; положительные ионы H^+, катионы металлов и др.; атомы C с частичным положительным зарядом $\overset{\delta+}{C}—X$ (где X — атом неметалла).

В зависимости от механизма реакции, т. е. от вида разрыва ковалентной связи, и от того, является при данной реакции (в случае гетерогенного разрыва химической связи) реагент нуклеофилом или электрофилом, органические реакции классифицируют на радикальные, нуклеофильные и электрофильные.

Выше, в разд. 28.3, к основным типам химических органических процессов отнесены реакции замещения (обозначение *S*), присоединения (*A*) и отщепления (*E*), каждая из которых может быть радикальной (обозначение *R*), нуклеофильной (*N*) и электрофильной (*E*).

Таким образом, в органической химии выделяют д е в я т ь типовых реакций, обозначаемых символами *S*, *A* и *E* с индексами *R*, *N* и *E*:

Реакция	Радикальная	Нуклеофильная	Электрофильная
Замещения	S_R	S_N	S_E
Присоединения	A_R	A_N	A_E
Отщепления	E_R	E_N	E_E

Некоторые из этих типов могут быть еще разделены на подтипы по виду механизма реакции, например различают S_N1 и E_N1 — реакции нуклеофильного замещения и отщепления, имеющие ступенчатый механизм; S_N2 и E_N2 — реакции нуклеофильного замещения и отщепления, имеющие одностадийный механизм.

Приведенные типы органических реакций не всегда реализуются в чистом виде, их можно считать модельными типами. Так, уже между гомолитическим и гетеролитическим разрывом химической связи имеются переходные формы (реагируют не радикалы или ионы, а полярные молекулы). Известно много реакций, при которых нуклеофильная и электрофильная атака направлена одновременно на два разных участка молекулы. Часто подобные реакции приводят к циклическому переходному состоянию, когда две, три или (редко) большее число молекул образуют общий цикл (так называемое «циклоприсоединение»), такое циклическое переходное состояние при смещении электронов либо стабилизируется, либо разрушается.

Радикальные реакции

Радикальное замещение. В реакциях этого типа (обозначение S_R) реагент является радикалом. Например, таким реагентом может быть радикал Cl•, который образуется из молекулы Cl_2 при гомолитическом разрыве связи под

действием инициатора — солнечного света:

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{свет}} Cl\cdot + \cdot Cl$$

Возникновение радикалов — это стадия инициирования, с которой начинается развитие цепной реакции. Полученные радикалы Cl• при соударении с молекулами субстрата порождают новые радикалы (развитие цепи), и так процесс продолжается до тех пор, пока два радикала соединятся друг с другом и цепная реакция прекратится (стадия обрыва цепи).

Пример. Процесс хлорирования метана CH_4 протекает следующим образом:

инициирование $Cl_2 \xrightarrow{\text{свет}} Cl\cdot + \cdot Cl$

развитие цепи $H_3C{-}H + \cdot Cl \longrightarrow H_3C\cdot + HCl$

$H_3C\cdot + Cl_2 \longrightarrow H_3C{-}Cl + \cdot Cl$ и т. д.

обрыв цепи $H_3C\cdot + \cdot Cl \longrightarrow H_3C{-}Cl$

$H_3C\cdot + \cdot CH_3 \longrightarrow H_3C{-}CH_3$

Последний продукт — этан C_2H_6 называется побочным продуктом этой реакции, поскольку он получен как бы без участия реагента (хлор не входит в его состав).

Радикальное присоединение. В реакциях этого типа (обозначение A_R) реагент является радикалом, который образуется в S_R-реакции. Этот радикал присоединяется к непредельному соединению с образованием нового радикала и т. д., таким образом возникает реакционная цепь.

Пример. Хлорирование этилена осуществляется следующим образом:

$$H_2C{=}CH_2 + \cdot Cl \longrightarrow H_2C(Cl){-}\dot{C}H_2$$

$$H_2C(Cl){-}\dot{C}H_2 + Cl_2 \longrightarrow H_2C(Cl){-}CH_2(Cl) + \cdot Cl \cdots$$

Продуктом этой реакции является 1,2-дихлорэтан.

Радикальное отщепление. В реакциях этого типа (обозначение E_R) образуются радикалы в виде первичных фрагментов соединений углерода.

Пример. При крекинге (пиролитическом расщеплении) высших алканов происходит гомолитический разрыв связи C—C:

$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}R' \longrightarrow R{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 + \dot{C}H_2{-}CH_2{-}R'$$

Возникающие короткоживущие радикалы спонтанно распадаются, давая молекулы алкенов и новые радикалы:

$$R{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 \longrightarrow R\cdot + CH_2{=}CH_2$$

$$\dot{C}H_2{-}CH_2{-}R' \longrightarrow R'\cdot + CH_2{=}CH_2$$

Дальнейшее протекание реакции может проходить различными путями.

Нуклеофильные реакции

При нуклеофильных реакциях нуклеофильный реагент атакует электрофильный субстрат (или электрофильный участок субстрата):

Реагент + Субстрат ⟶
(нуклеофил) (электрофил)

Нуклеофильное замещение. В реакциях этого типа (обозначение S_N) нуклеофильный реагент вытесняет атом или группу атомов из субстрата. При этом разрыв связи между вытесняемым атомом и атомом углерода происходит гетеролитически, и отщепляемая группа уносит электронную пару, а реагент со своей электронной парой образует новую химическую связь:

$$>\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{X} + :Y^- \longrightarrow >\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{Y} + :X^-$$

электрофил (субстрат) нуклеофил (реагент)

Пример. Нуклеофильное замещение осуществляется в реакции между монохлорэтаном и гидроксид-ионами (вводятся с щелочью):

$$CH_3-\overset{\delta+}{CH_2}-\overset{\delta-}{\ddot{\underset{..}{Cl}}}: + :\overset{-}{\ddot{\underset{..}{O}}}-H \longrightarrow CH_3-CH_2-\ddot{\underset{..}{O}}H + (:\ddot{\underset{..}{Cl}}:)^-$$

По механизму S_N-реакции делятся на два вида:

S_N1-реакции с двухстадийным механизмом (удаление одного заместителя и присоединение другого происходят поочередно) и S_N2-реакции с одностадийным механизмом (удаление одного заместителя и присоединение другого происходят одновременно).

Реакции с механизмом S_N1 протекают следующим образом: на первой стадии происходит гетеролитический распад субстрата с образованием *иона карбения*

$$>\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{X} \rightleftarrows >C^+ + :X^-$$

на второй стадии к иону карбения присоединяется нуклеофильная частица

$$>C^+ + :Y^- \longrightarrow >\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{Y}$$

Для осуществления первой стадии требуется энергия активации. Ион карбения может также вступать в другие реакции (отщепление катиона H^+, перегруппировка), что приводит к образованию непредельных и изомерных побочных продуктов. Отщепление H^+ — это конкурирующая E_N1-реакция (см. ниже).

Реакции с механизмом S_N2 протекают при одновременном приближении реагента к субстрату и удалении другого заместителя:

$$\overset{\delta-}{X}-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\delta+}{C}H_2} + :Y^- \rightleftharpoons \left[\begin{matrix} H\diagdown \;\; \diagup H \\ X\cdots C \cdots Y \\ | \\ R \end{matrix}\right] \rightleftharpoons :X^- + H_2\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\delta+}{C}}-\overset{\delta-}{Y}$$

переходное
состояние

В результате реакции S_N2 происходит *инверсия* (обращение) *конфигурации.* Первоначально отклоненные от заместителя X атомы H и углеводородные остатки R (в рамках тетраэдрической модели) в переходном состоянии оказываются сначала перпендикулярными, а затем и прогибающимися в сторону X, по мере того как формируется связь C—Y (процесс можно сравнить с выворачиванием зонтика на ветру):

X—< X···|···Y >—Y

Таким образом, оптически активные *D*-соединения переходят в антиподные *L*-соединения (и наоборот).

В отличие от реакции по механизму S_N1, в реакции S_N2 побочных изомерных продуктов не образуется, однако может также происходить отщепление H^+ в качестве конкурирующей реакции E_N2 (см. ниже)

Нуклеофильное присоединение. В реакциях этого типа (обозначение A_N) присоединение нуклеофильного реагента может происходить, если атом углерода приобретает положительный заряд, что реализуется редко. Почти всегда присоединение по двойной связи C=C протекает или по радикальному механизму (A_R) или по механизму электрофильного присоединения (A_E), поскольку двойная связь обладает относительно высокой электронной плотностью. Однако присоединение по двойной связи C=O альдегидов и кетонов протекает как нуклеофильная реакция (A_N) благодаря тому, что высокая электроотрицательность кислорода обеспечивает создание положительного заряда на атоме C и делает его доступным для нуклеофильной атаки.

Пример. По механизму нуклеофильного присоединения происходит взаимодействие циановодорода с альдегидами. Молекула HCN полярна, приближение ее к также полярной группе CO альдегида вызывает увеличение полярности молекулы HCN до такой степени, что в переходном состоянии ион CN^- действует как нуклеофильный реагент и атакует положительно заряженный атом C:

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O} + :\overset{-}{C}\equiv N: \longrightarrow \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} \ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:^- \\ CN \end{matrix} \xrightarrow{H^+} \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} \ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H \\ CN \end{matrix}$$

Неподеленная электронная пара на атоме C иона CN^- становится связывающей; одновременно кратная связь C=O альдегида превращается в одинарную, и к атому кислорода в образовавшемся анионе присоединяется катион водорода исходного реагента HCN.

Нуклеофильное отщепление. В реакциях этого типа (обозначение E_N), как и в нуклеофильном замещении S_N (см. выше), происходит образование иона карбения (двухстадийный механизм) или образование переходного состояния (одностадийный механизм). В соответствии с этим различают механизмы E_N1 и E_N2. Таким образом, реакция E_N конкурирует с реакцией S_N; какая из них будет преобладать, зависит от условий процесса. Так, при более высоких температурах преимущественно протекает реакция отщепления.

Если в S_N-реакции на второй стадии происходит связывание нуклеофильного реагента, то в E_N-реакции вследствие притяжения электронов ($-I$-эффект), которое вызывает атом C, отщепляется катион H^+, причем главным образом от соседнего атома C; одновременно формируется кратная связь между атомами углерода.

П р и м е р. По двухстадийному механизму E_N1 осуществляется дегидрогалогенирование под действием щелочи:

$$CH_3{-}CH_2Cl \xrightarrow{OH^-} CH_3{-}\overset{+}{C}H_2 + Cl^- \qquad (1)$$

$$CH_3{-}\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow H^+ + CH_2{=}CH_2 \qquad (2)$$

Ионы OH^- и H^+ объединяются в молекулы H_2O.

Электрофильные реакции

При электрофильных реакциях электрофильный реагент атакует нуклеофильный субстрат (или нуклеофильный участок субстрата):

Реагент + Субстрат ⟶
(электрофил) (нуклеофил)

Электрофильное замещение. В реакциях этого типа (обозначение S_E) электрофильный реагент вытесняет атом или группу атомов из субстрата, причем уходящий заместитель оставляет связывающую электронную пару атому углерода, и с ее помощью формируется связь электрофильного реагента с субстратом:

$$>\overset{\delta-}{C}{-}\overset{\delta+}{X} + Y^+ \longrightarrow >\overset{\delta-}{C}{-}\overset{\delta+}{Y} + X^+$$

Электрофильное замещение имеет особое значение в химии ароматических соединений. Процесс протекает через две стадии: сначала образуется π-комплекс ароматического кольца с электрофильной частицей, который преобразуется в катион арения; реакция заканчивается отщеплением катиона водорода (или другого заместителя).

Положительный заряд катиона арения не относится к опередленному атому углерода, а делокализован по всей мезомерной системе связей. При образовании катиона арения ароматическая система легко деформируется, а при отщеплении иона H^+ снова стабилизируется.

П р и м е р. По механизму электрофильного замещения протекает каталитическое хлорирование бензола.

Сначала катализатор ($AlCl_3$, $FeCl_3$) ослабляет или разрывает связь в молекуле Cl_2:

$$Cl{-}Cl + AlCl_3 \longrightarrow \overset{+}{Cl}{-}\overset{-}{Cl}AlCl_3$$

$$Cl{-}Cl + AlCl_3 \longrightarrow Cl^+ + AlCl_4^-$$

Затем происходит образование π-комплекса (первая стадия), переход π-комплекса в катион арения (вторая стадия) и отщепление иона H^+ (третья стадия):

$$C_6H_6 + {}^{+}Cl{-}{}^{-}ClAlCl_3 \longrightarrow C_6H_6 \rightarrow Cl^+ + AlCl_4^- \quad (1)$$

$$C_6H_6 \rightarrow Cl^+ \longrightarrow [C_6H_6Cl]^+ \quad (2)$$

$$[C_6H_6Cl]^+ \longrightarrow C_6H_5Cl + H^+ \quad (3)$$

По окончании реакции катализатор высвобождается

$$H^+ + AlCl_4^- = HCl + AlCl_3$$

и снова вступает в реакцию со следующими молекулами реагента.

Электрофильное присоединение. В реакциях этого типа (обозначение A_E) присоединение с участием электрофильного реагента проходит через стадии образования π-комплекса и иона карбения, как и при электрофильном замещении, и заканчивается с участием нуклеофильного реагента. Обычно присоединение по двойной связи C=C протекает именно электрофильно, так как у двойной связи высока электронная плотность, а π-электроны связи достаточно подвижны.

П р и м е р. По механизму электрофильного присоединения происходит реакция хлороводорода с этиленом. На первой стадии атом водорода в молекуле HCl, несущий эффективный положительный заряд, при взаимодействии с субстратом отщепляется гетеролитически (в виде иона H^+) и образует с двойной связью π-комплекс. На второй стадии π-комплекс при поглощении энергии активации преобразуется в ион карбения, при этом оба электрона π-связи полностью перемещаются к одному из атомов C, и на нем образуется новая σ-связь C—H, а другой атом C получает положительный заряд. На третьей стадии положительный ион карбения присоединяет нуклеофильный ион Cl^-, образующийся на первой стадии.

$$CH_2{=}CH_2 + \overset{\delta+}{H}{-}\overset{\delta-}{Cl} \longrightarrow \underset{}{CH_2{=}CH_2}\overset{H^+}{\uparrow} + Cl^- \quad (1)$$

$$CH_2{=}CH_2 \overset{H^+}{\uparrow} \longrightarrow CH_3{-}\overset{+}{C}H_2 \quad (2)$$

$$CH_3{-}\overset{+}{C}H_2 + Cl^- \longrightarrow CH_3{-}CH_2Cl \quad (3)$$

В реакции присоединения галогена (вместо галогеноводорода) по двойной связи C=C поляризация молекулы реагента достигается действием растворителя или катализатора (такой пример приведен выше при рассмотрении S_E-реакций); в ряде случаев поляризация может осуществляться достаточно просто при сближении реагента с двойной связью субстрата. Так, молекула Br_2 гетеролитически распадается на ионы Br^+ и Br^-; ион Br^+ электрофильно начинает реакцию присоединения, а ион Br^- нуклеофильно заканчивает ее.

Электрофильное отщепление. В реакциях этого типа (обозначение E_E) отщепление проводится с помощью электрофильного реагента. Для практики электрофильное отщепление имеет весьма малое значение и подробно здесь не рассматривается.

29. АЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды — это органические соединения, молекулы которых состоят только из атомов C и H.

Ациклические, или алифатические, углеводороды построены из неразветвленных или разветвленных углеродных цепей и не содержат циклов (замкнутых цепей).

29.1. АЛКАНЫ

Алканы — это насыщенные ациклические углеводороды, их называют также *предельными углеводородами.* Молекулы алканов содержат только одинарные связи C—C и C—H. Общая суммарная формула алканов C_nH_{2n+2}; синтезированы алканы с более чем ста атомами углерода ($n > 100$).

Взаимное расположение атомов в молекулах алканов передается структурной формулой, например для этана:

```
    H   H
    |   |
H—C—C—H
    |   |
    H   H
```

Чаще используется запись структурных формул в упрощенном виде — рациональные формулы, в которых связи C—H не указываются (но подразумеваются), например для этана

$$CH_3—CH_3$$

При удалении от молекулы алкана одного атома водорода при гомолитическом разрыве связи C—H остается группа $—C_nH_{2n+1}$ — *алкильная группа,* или *алкильный радикал* *:

$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow —C_nH_{2n+1} + H$$
$$CH_3—CH_3 \longrightarrow CH_3—CH_2— + H$$

* Радикал — это группировка атомов, обычно не способная к существованию при нормальных условиях и обладающая хотя бы одним неспаренным электроном (свободной валентностью).

Таблица 44. Гомологический ряд алканов

Формула		Название*	Т. пл., °С	Т. кип, °С
суммарная	рациональная			
CH_4	CH_4	Метан (метил)	−182,5	−161,6
C_2H_6	$CH_3—CH_3$	Этан (этил)	−183,3	−88,6
C_3H_8	$CH_3—CH_2—CH_3$	Пропан (пропил)	−187,1	−42,2
C_4H_{10}	$CH_3—(CH_2)_2—CH_3$	Бутан (бутил)	−138,3	−0,5
C_5H_{12}	$CH_3—(CH_2)_3—CH_3$	Пентан (пентил)	−129,7	+36,0
C_6H_{14}	$CH_3—(CH_2)_4—CH_3$	Гексан (гексил)	−94,3	+68,7
C_7H_{16}	$CH_3—(CH_2)_5—CH_3$	Гептан (гептил)	−90,5	+98,4
C_8H_{18}	$CH_3—(CH_2)_6—CH_3$	Октан (октил)	−56,8	+125,7
C_9H_{20}	$CH_3—(CH_2)_7—CH_3$	Нонан (нонил)	−53,7	+150,7
$C_{10}H_{22}$	$CH_3—(CH_2)_8—CH_3$	Декан (децил)	−29,7	+174,0
$C_{11}H_{24}$	$CH_3—(CH_2)_9—CH_3$	Ундекан (ундецил)	−25,6	+195,9
$C_{12}H_{26}$	$CH_3—(CH_2)_{10}—CH_3$	Додекан (додецил)	−9,6	+216,3
$C_{15}H_{32}$	$CH_3—(CH_2)_{13}—CH_3$	Пентадекан (пентадецил)	+10,0	+270
$C_{16}H_{34}$	$CH_3—(CH_2)_{14}—CH_3$	Гексадекан (гексадецил)	+18,2	+287
$C_{17}H_{36}$	$CH_3—(CH_2)_{15}—CH_3$	Гептадекан (гептадецил)	+22,5	+303
$C_{18}H_{38}$	$CH_3—(CH_2)_{16}—CH_3$	Октадекан (октадецил)	+27,0	+317
$C_{20}H_{42}$	$CH_3—(CH_2)_{18}—CH_3$	Эйкозан (эйкозил)	+36,4	+345
$C_{30}H_{62}$	$CH_3—(CH_2)_{28}—CH_3$	Триаконтан (триаконтил)	+65,8	+450
$C_{40}H_{82}$	$CH_3—(CH_2)_{38}—CH_3$	Тетраконтан (тетраконтил)	+81,4	—
$C_{100}H_{202}$	$CH_3—(CH_2)_{98}—CH_3$	Гектан (гектил)	+115	—

* В скобках указано название соответствующего радикала.

Названия алканов и соответствующих алкильных групп приведены в табл. 44. Гомологический ряд алканов включает и простейший (без связей С—С) углеводород — метан CH_4.

Распространение в природе. Алканы — главная составная часть нефти и природного газа.

Получение. Газообразные алканы выделяют из отходящих газов сухой перегонки древесины, полукоксования бурого угля и гидрогенизация нефтяных остатков. Для получения жидких и твердых алканов в промышленности используются следующие способы.

1. Фракционная перегонка нефти (см. 30.2).

2. Полукоксование бурого угля. Одним из продуктов процесса являются высококипящие фракции, состоящие из алканов $C_{10}—C_{30}$ (см. 31).

3. Каталитическое гидрирование угля, смолы и нефтяных фракций (*процесс Бергиуса*):

$$\left.\begin{matrix}\text{Буроугольная смола}\\ \text{Каменноугольная смола} + H_2\\ \text{Мазут}\end{matrix}\right\} \xrightarrow{WS_2,\ MoS_2} \begin{matrix}\text{Бензин}\\ \text{Среднее масло}\\ \text{Тяжелое масло}\end{matrix}$$

Процесс проводят при температуре 300—500 °С и давлении 10—20 МПа.

4. Низкотемпературное гидрирование буроугольной смолы при высоком давлении. Процесс ведут при температуре 280—380 °С, давлении 30 МПа с использованием катализатора $NiS/WS_2/Al_2O_3$.

В отличие от назначения способа Бергиуса, по которому осуществляется расщепление высокомолекулярных соединений на низкомолекулярные, задачей данного способа является гидрогенизационная очистка.

5. Каталитическое гидрирование монооксида углерода (синтез Фишера — Тропша):

$$nCO + (2n + 1)H_2 \xrightarrow{Co/MgO/ThO_2/SiO_2} C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

Процесс проводят при температуре 160—200 °С и нормальном (атмосферном) давлении. Продукт содержит ≈15 % пропана и бутана, 50 % бензина, 28 % керосина, 6 % мягких парафинов и 2% церезинов, с другими катализаторами и при высоком давлении образуются олефины.

6. Гидрирование алкенов.

7. Действие на алкилиодиды металлического натрия (реакция Вюрца, см. 33.1) — лабораторный способ.

Свойства. Температуры плавления и кипения членов гомологического ряда алканов указаны в табл. 44. Для первых членов ряда алканов различия в физических свойствах более велики, чем для высших гомологов.

Алканы мало реакционноспособны (отсюда происходит их старое групповое название *парафины*). Химически стойки по отношению к растворам сильных кислот, растворам щелочей и кислороду воздуха. Однако легко воспламеняются при нагревании до температуры вспышки; продуктами сгорания являются диоксид углерода и вода. С галогенами вступают в реакции замещения с образованием различных алкилгалогенидов. При повышенной температуре алканы, особенно высокомолекулярные, реагируют с O_2 (окисление парафинов), со смесью SO_2+Cl_2 (сульфохлорирование, 20—30 °С, очень медленно взаимодействуют с концентрированной HNO_3 (нитрование).

Отдельные представители. Применение. Ценными техническими продуктами являются газообразные низшие члены гомологического ряда алканов.

Метан CH_4 — важнейший компонент природного газа, рудничного газа (образуется в каменноугольных пластах) и болотного газа (выделяется при бактериальном гниении целлюлозы). Содержание метана в полукоксовом газе, получаемом из бурого угля, составляет от 10 до 25 % (об.), в светильном газе ≈25 %. Пределы взрываемости в смеси с O_2 6—12 % CH_4.

Метан применяют как топливо и как исходное вещество для нефтехимических процессов. Из метана получают такие важные продукты, как ацетилен, циановодород, хлорпроизводные метана (растворители, продукты в производстве силиконов), сероуглерод и фторуглероды (хладоагенты, мономеры в производстве термостойких пластмасс).

Этан C_2H_6 — составная часть нефтяных попутных газов; применяют в основном для получения этилена.

Пропан C_3H_8 получают в нефтехимических процессах (пиролиз) и в процессе Бергиуса (см. выше). Применяют в качестве горючего газа (пропанбутановые смеси). Жидкий пропан транспортируют в стальных цистернах при 20 °С и под давлением 0,8 МПа (критические температура и давление пропана равны 96,81 °С и 4,3 МПа).

Жидкие алканы (гомологи, жидкие при комнатной температуре) — составная часть нефти и буроугольной смолы.

Твердые алканы (парафины в узком смысле) содержатся в нефти. Горный воск, или озокерит (в очищенном виде — церезин), является смесью твердых парафинов. Применяют для изготовления свечей, для пропитки бумаги и картона, в качестве изолирующего материала. Получаемые искусственно углеводороды C_{10}—C_{30} перерабатывают в мыла, моющие средства и пластификаторы.

29.2. АЛКЕНЫ И АЛКАДИЕНЫ

Алкены, или олефины,— цепные ненасыщенные углеводороды с одной двойной связью C=C в молекулах. Их называют также *непредельными углеводородами* гомологического ряда этилена. Общая суммарная формула C_nH_{2n}.

Алкадиены — цепные ненасыщенные углеводороды с двумя двойными связями C=C в молекулах. Общая суммарная формула C_nH_{2n-2}.

Известны углеводороды с большим числом связей C=C в молекулах, например **алкатриены** (три двойные связи), общая суммарная формула которых C_nH_{2n-4}.

Получение. Для получения алкенов используются следующие способы.

1. Пиролиз при умеренных температурах. По этому способу проводят разложение алканов, в основном этана, пропана и *н*-бутана, а также легких и тяжелых бензиновых фракций:

$$\text{Алкан} \longrightarrow \text{Алкен} + H_2$$

Достигается отделение алканов от газойль-фракций нефти. Наряду с газообразными алкенами образуется пиролизный бензин.

2. Пиролиз бензиновой фракции при высоких температурах:

$$\text{Легкий бензин} \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + CH{\equiv}CH$$

Выделяются также CH_4, H_2, CO.

3. Крекинг легких фракций бензина. Этот процесс проводят в реакторе с псевдоожиженным слоем при 800 °C, песок используется в качестве теплоносителя. Наряду с этиленом и пропиленом образуются жидкие продукты различного состава.

4. Каталитическое гидрирование монооксида углерода (синтез Фишера — Тропша, см. 29.1). Процесс проводят при 200 °C и 1—10 МПа на железном катализаторе. Выход алкенов C_2—C_4 $\approx$30 %.

5. Дегидратация спиртов (отщепление воды). В промышленности процесс ведут при 360 °C с использованием катализатора Al_2O_3 или $AlPO_4$. В лабораторных условиях для получения алкенов спирты нагревают с фосфорной или концентрированной серной кислотой, а также с $ZnCl_2$.

6. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов (пример см. в 28.6).

Способы получения конкретных алкадиенов даны ниже.

Химические свойства. Для алкенов и алкадиенов характерны реакции присоединения (см. 28.3 и 28.6) и полимеризации (см. 28.3).

Важнейшие представители. Самыми распространенными из алкенов являются этилен, пропилен и бутен, а из алкадиенов — бутадиен и изопрен.

Этилен (этен) $CH_2{=}CH_2$ представляет собой бесцветный и пахнущий нефтью газ, т. пл. —169,2 °С, т. кип. —103,7 °С. Ценный нефтехимический полупродукт. Его используют для получения полиэтилена, пропанола, винилхлорида, стирола, этиленгликоля, акрилонитрила, этанола.

Пропилен (пропен) $CH_2{=}CH{-}CH_3$ представляет собой газ, т. пл. —185 °С, т. кип. —47,7 °С. Применяют для получения полипропилена, а также в промышленном производстве ацетона, акрилонитрила, изопропанола, недетонирующего и не содержащего свинца карбюраторного топлива, глицерина, эпихлоргидрина и кумола (полупродукта в синтезе фенола, см. 38.2).

Бутилен (бутен) C_4H_8 имеет четыре изомера. Большая часть бутена перерабатывается в компоненты карбюраторного топлива (алкилбензин). Используется в производстве таких эластомеров, как бутилкаучук, изопреновый каучук и полиизобутилен.

Бутадиен-1,3 $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ представляет собой бесцветный легко сжижающийся газ. Важное сырье в производстве синтетического каучука. Для промышленного получения бутадиена-1,3 используются следующие способы.

1. Каталитическое дегидрирование *н*-бутана; процесс может быть осуществлен в две стадии:

$$\underset{\text{н-бутан}}{CH_3CH_2CH_2CH_3} \xrightarrow[620\ ^\circ C]{Cr_2O_3/Al_2O_3} \underset{\text{н-бутен}}{CH_3CH_2CH{=}CH_2} + H_2$$

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[620\ ^\circ C]{Cr_2O_3/Al_2O_3} \underset{\text{бутадиен-1,3}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} + H_2$$

и в одну стадию:

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[660\ ^\circ C]{Cr_2O_3/Al_2O_3} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2$$

2. Пиролиз при умеренных температурах жидких углеводородов (из нефти) — хорошо отработанный промышленный метод. Образующийся бутадиен отделяют перегонкой при низких температурах под давлением.

3. Из ацетилена по многостадийному процессу, протекающему по схеме:

$$2CH{\equiv}CH \xrightarrow[\text{Hg-катализатор}]{H_2O} \underset{\text{ацетальдегид}}{2CH_3CHO} \xrightarrow[\text{конденсация}]{\text{альдольная}}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{3-гидроксибутаналь}}{CH_3CH(OH)CH_2CHO} \xrightarrow[110\ ^\circ C,\ 30 МПа,\ Ni]{H_2}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{бутандиол-1,3}}{CH_3CH(OH)CH_2CH_2(OH)} \xrightarrow[-H_2O]{270\ ^\circ C,\ (NaPO_3)n} \underset{\text{бутадиен-1,3}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2}$$

Это наиболее старый промышленный способ.

2-Метилбутадиен-1,3 (изопрен) $CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$ входит в состав природных веществ, таких как каротиноиды (например, β-каротин, участвую-

щий в синтезе витамина А) и фитол (содержится в хлорофилле); из изопреновых остатков построены терпены — природные углеводороды, содержащиеся главным образом в растениях. Натуральный каучук, выделяемый из природного сырья, представляет собой полимер изопрена.

Синтез изопрена проводят, исходя из изобутилена или пропилена, по схеме:

$$\underset{\text{пропилен}}{2CH_3{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow{Al(C_3H_7)_3} \underset{\text{2-метилпентен-1}}{CH_2{=}\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} \xrightarrow{H^+}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{2-метилпентен-2}}{CH_3{-}\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}{=}CH{-}CH_2{-}CH_3} \xrightarrow[600\,°C]{HBr} CH_2{=}\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}{-}CH{=}CH_2 + CH_4$$

На первой стадии происходит димеризация двух молекул исходного пропилена, на второй стадии — изомеризация (смещение двойной связи вдоль молекулы) и на третьей стадии — пиролиз.

29.3. АЛКИНЫ

Алкины — ненасыщенные углеводороды ряда ацетилена, в молекулах которых содержится тройная связь $C{\equiv}C$. Суммарная формула гомологического ряда алкинов C_nH_{2n-2}. Начальные члены ряда: ацетилен (этин), пропин, бутин. Благодаря наличию тройной связи углерод—углерод алкины еще более реакционноспособны, чем алкены. Единственно промышленно важным алкином является ацетилен.

Ацетилен (этин) $CH{\equiv}CH$ представляет собой бесцветный газ с эфирным запахом; неприятный запах ацетилена, полученного карбидным способом, определяется примесями, прежде всего фосфином. При —83,6 °С ацетилен возгоняется (без плавления). В 1 л H_2O при 20 °С и 0,1 МПа растворяется 1,21 г C_2H_2.

Ацетилен — горючий газ, дающий высокотемпературное, но коптящее (при недостатке кислорода) пламя; смеси его с воздухом взрывчаты. Полное сгорание ацетилена (в избытке кислорода) происходит без образования копоти:

$$2C_2H_2 + 5O_2 = 4CO_2 + 2H_2O$$

Ацетилен хранят в стальных баллонах, которые наполнены кизельгуром (разновидностью SiO_2), пропитанным ацетоном, а в ацетоне растворен ацетилен (350 г ацетилена растворяется в 1 л ацетона при 1,24 МПа). Это необходимая мера безопасности, поскольку чистый газообразный ацетилен при сильном сжатии разлагается со взрывом на углерод (сажа) и водород. Ацетиленовые баллоны (обязательно бесшовные) маркируются желтой полосой и снабжаются безрезьбовым вентилем, для изготовления которого нельзя применять медь [ацетилен образует с медью взрывчатое соединение — ацетиленид меди(I) Cu_2C_2].

Для получения ацетилена применяют следующие методы.

1. Высокотемпературный пиролиз *:

$$\text{Легкие или средние фракции нефти или природного газа} \xrightarrow{2000\,°C} CH{\equiv}CH + CH_2{=}CH_2$$

Смесь продуктов быстро охлаждают водой до 200 °С во избежание разложения C_2H_2.

2. Термоокислительный пиролиз метана; исходное сырье — смесь природного газа и O_2 в отношении 5 : 3. Процесс осуществляется при быстром, в течение 0,01 с, разогревании смеси и резком охлаждении. Состав продукта: 9 % C_2H_2, 55 % H_2 и 24 % CO; водород и монооксид углерода утилизируются в синтезе Фишера — Тропша (см. 29.1).

3. Гидролиз карбида кальция:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow CH{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

В лабораторных условиях карбид кальция обрабатывают водой, в промышленности — водяным паром. Технический карбид кальция получают спеканием в электрической печи негашеной извести CaO и угля:

$$3C + CaO = CaC_2 + CO; \qquad \Delta H° = +463 \text{ кДж}$$

Ацетилен — реакционноспособное вещество, для него характерны прежде всего реакции присоединения.

1. Присоединение хлороводорода (гидрохлорирование):

$$CH{\equiv}CH + HCl \longrightarrow \underset{\text{винилхлорид}}{CH_2{=}CHCl}$$

Реакция протекает при 140—200 °С с участием катализатора $HgCl_2$ + C (активный). Продукт реакции используется как мономер в производстве поливинилхлорида, см. 42.1.

2. Присоединение циановодорода:

$$CH{\equiv}CH + HCN \longrightarrow \underset{\text{акрилонитрил}}{CH_2{=}CH{-}CN}$$

Реакция осуществляется при 80 °С в присутствии хлорида меди(I) CuCl и NH_4Cl. Продукт реакции полимеризуется с образованием полиакрилонитрила, используемого в производстве химических волокон, см. 42.3.

3. Присоединение уксусной кислоты:

$$CH_3COOH + CH{\equiv}CH \longrightarrow \underset{\text{винилацетат}}{CH_3COOCH{=}CH_2}$$

Реакция протекает при 170—200 °С в присутствии ацетата цинка и активного угля.

---

* Существует несколько вариантов пиролиза. Современный вариант основан на атомизации водорода при 2500 °С в электрической дуге и взаимодействии атомного водорода со смесью углеводородов. Более старый, но еще применяемый вариант — пиролиз углеводородов непосредственно в электрической дуге.

Продукт реакции полимеризуется с образованием поливинилацетата, см. 42.1.

Немецкий химик В. Реппе (ФРГ) в 1948—1949 г.г. открыл новые типы реакций с участием ацетилена, которые сегодня называются *синтезами Реппе*, или реакциями Реппе. Они включают четыре типа реакций.

4. Винилирование — введение винильной группы $—CH=CH_2$ в молекулы спиртов ROH, карбоновых кислот RCOOH и других соединений с подвижным атомом водорода в присутствии щелочных катализаторов при 150—180 °C и 0,7—3,4 МПа:

$$CH{\equiv}CH + RO{-}H \longrightarrow \underset{\text{простые виниловые эфиры}}{CH_2{=}CH{-}OR}$$

$$CH{\equiv}CH + RCOO{-}H \longrightarrow \underset{\text{сложные виниловые эфиры}}{CH_2{=}CH{-}COOR}$$

Полимеризацией простых виниловых эфиров, называемых также винилалкиловыми эфирами, получают поливинилалкиловые эфиры — важные компоненты клеев и лаков.

5. Этинилирование — конденсация ацетилена с альдегидами при участии катализатора — ацетиленида меди(I) Cu_2C_2 с образованием ненасыщенных спиртов:

$$CH{\equiv}CH + RC\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix} \longrightarrow RCH(OH){-}C{\equiv}CH$$

$$CH{\equiv}CH + 2RC\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix} \longrightarrow RCH(OH){-}C{\equiv}C{-}CH(OH)R$$

Из продуктов этих реакций путем гидрирования, окисления и дегидратирования получаются такие технически важные вещества, как глицерин и изопрен, а также адипиновая кислота и 1,6-диаминогексан, используемые в синтезе полиамидов, см. 42.1.

6. Циклизация, или циклоолигомеризация, — образование из ацетилена аренов и циклополиолефинов в присутствии никелевых катализаторов, получаемые продукты зависят от условий проведения реакции:

$$3CH{\equiv}CH \longrightarrow \underset{\text{бензол (80 \%)}}{C_6H_6}; \quad \underset{\text{стирол (побочный продукт)}}{C_6H_5{-}CH{=}CH_2}$$

$$4CH{\equiv}CH \longrightarrow \underset{\text{циклооктатетраен}}{\begin{matrix} HC{=}CH{-}CH{=}CH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ HC{=}CH{-}CH{=}CH \end{matrix}}$$

7. Карбонилирование — присоединение к ацетилену монооксида углерода и веществ с подвижным атомом водорода при 150—180 °С и 3 МПа:

$$CH{\equiv}CH + CO + H_2O \xrightarrow{[M(CO)_x]} CH_2{=}CHCOOH$$

акриловая кислота

$$CH{\equiv}CH + CO + RO{-}H \xrightarrow{NiCl_2} CH_2{=}CHCOOR$$

алкилпропеноаты

$$CH{\equiv}CH + CO + RNH{-}H \xrightarrow{NiX_2} CH_2{=}CH{-}CO{-}NHR$$

N-алкилпропенамиды

Ацетилен применяется в химической промышленности как исходное сырье для многих органических синтезов. Благодаря высокой теплотворной способности используется для автогенной сварки металлов.

30. НЕФТЬ

Нефть — жидкое горючее полезное ископаемое. По химическому составу это смесь различных углеводородов с примесями других органических веществ.

30.1. ВИДЫ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ

В зависимости от преобладающего содержания углеводородов того или иного класса в нефтяной фракции с температурой кипения 250—300 °С различают следующие основные виды нефти:

1) метановая нефть, состоит преимущественно из неразветвленных алканов;

2) нафтеновая нефть, состоит в основном из циклических неароматических углеводородов — циклоалканов, или нафтенов, см. 38.2;

3) смешанная нефть, включает смесь алканов, нафтенов и ароматических углеводородов. Смешанная нефть встречается наиболее часто.

Иногда нефть классифицируют по физическим свойствам, например легкая нефть плотностью менее 0,9 г/мл и более тяжелая нефть. Во всех видах нефти имеются примеси азот- и серосодержащих органических соединений.

Существует несколько теорий происхождения нефти. Очень вероятно, что нефть образовалась из остатков морских организмов и растений, оседавших в течение миллионов лет на морское дно. Неорганические вещества служили катализаторами гниения, вызываемого анаэробными бактериями, т. е. живущими без доступа воздуха. При тектонических сдвигах донные органические слои оказывались в толще Земли, где на них действовали давление земной коры и теплота внутренних слоев Земли. Донные слои превращались таким образом в смеси углеводородов; жидкая нефть скапливалась в виде нефтеносных слоев над непроницаемыми для нее горными породами *.

---

* Кроме этой, органической, теории можно указать неорганическую теорию происхождения нефти, автором которой является Д. И. Менделеев. Согласно этой теории нефть могла образоваться из находящихся в недрах Земли карбидов металлов и просочившейся туда воды. Предложена также космическая теория, по которой нефть могла образоваться из водорода и углерода при формировании нашей планеты. — *Прим. ред.*

30.2. ДОБЫЧА И ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

Почти вся добываемая нефть извлекается из Земли посредством бурения скважин, которое проводится с помощью турбобуров. Если давление в нефтеносном слое выше атмосферного и над слоем нефти имеются попутные газы, то часто нефть сама выходит на поверхность, в противном случае нефть выдавливают на поверхность, закачивая в скважину воздух, газ или воду под давлением (при очень низком давлении нефтеносного слоя используются глубинные насосы).

Все процессы пререработки нефти объединяются названием «нефтехимия». Предварительно перед переработкой нефти из нее извлекают растворенные неорганические соли, другие примеси отделяются в отстойниках. Обезвоживание нефти проводят электростатическим методом — действием поля переменного электрического тока напряжением 4000 В. Попутные газы отделяют в сепараторах под вакуумом.

Нефть транспортируют в морских и речных танкерах, по нефтепроводам или в цистернах по железной дороге (в указанном порядке возрастает стоимость перевозок).

Основным процессом переработки нефти (после удаления газов, солей и воды) является фракционная перегонка — термическое разделение нефти на составные части (фракции). Перегонку нефти проводят в ректификационных колоннах с колпачковыми тарелками или с заполнением насадочными элементами, например кольцами Рашига. В ректификационной колонне, поднимающийся вверх, пар интенсивно контактирует со стекающей вниз жидкостью — конденсатом, что существенно повышает разделительный эффект установки.

Фракционную перегонку нефти проводят под атмосферным давлением и при постепенном повышении температуры только до 400 °С, при температурах выше 400 °С высокомолекулярные соединения подвергаются распаду — крекингу — на соединения с малыми молекулами.

Основные фракции нефти, отбираемые в определенных температурных пределах при ее перегонке:

бензин (40—180 °С, с т. кип. до 100 °С — легкий бензин, с т. кип. 100—180 °С — тяжелый бензин), состоит из углеводородов C_6 — C_{11}, применяют как топливо, для получения синтез-газа, сырье для пиролиза и риформинга;

керосин (180—240 °С), состоит из углеводородов C_{10} — C_{14}, применяют как авиационно-турбинное топливо, сырье для крекинга;

газойль (240—360 °С), состоит из углеводородов C_{11} — C_{20}, применяют как дизельное и котельное топливо, сырье для крекинга;

мазут — остаток атмосферной перегонки нефти.

Путем вакуумной перегонки мазута получают более высококипящие фракции: *вакуумный тяжелый газойль*, который используется как моторное, машинное и смазочное масла (причем из него может быть выделен парафин), и *гудрон* (остаток), который применяют как смазочное средство, котельное топливо и сырье для производства битумов.

Смазочные масла, выделяемые при перегонке мазута, называют *минеральными* (*нефтяными*) *маслами* в отличие от синтетических масел, получаемых искусственно (хотя все масла являются смесями органических соедине-

ний). Смазочные масла должны иметь высокий температурный коэффициент вязкости, т. е. вязкость не должна сильно изменяться при колебаниях температуры, они должны быть инертными по отношению к возможным загрязнениям и способными к нейтрализации кислотных продуктов сгорания топлив (SO_2, CO_2). Для улучшения эксплуатационных свойств смазок в них добавляют так называемые присадки — сложные органические соединения.

Важной характеристикой топлива (бензина, керосина) для двигателей внутреннего сгорания является его *октановое число* (ОЧ). Детонация топлива в моторах объясняется неравномерностью процесса его сгорания и зависит от качества бензина. Мерой детонационной стойкости топлива и служит ОЧ; оно численно равно содержанию (в объемных %) изооктана (ОЧ = 100) в его эталонной смеси с *н*-гептаном (ОЧ = 0), при котором эта смесь имеет равные с испытуемым топливом антидетонационные свойства.

Наименьшим октановым числом обладают нормальные алканы, ОЧ возрастает при переходе от алканов к алкенам, циклоалканам и изоалканам, наибольшими значениями ОЧ характеризуются арены, например:

		Октановое число
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	(*н*-гептан)	0
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	(*н*-гексан)	26
$CH_3(CH_2)_3CH{=}CH_2$	(гексен-1)	63
циклическая структура: CH_2, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, CH_2 (кольцо из шести групп CH_2)	(циклогексан)	77
$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_3$	(изопентан)	90
$CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_3$	(изооктан; 2,2,4-триметилпентан)	100
C_6H_6	(бензол)	108

Бензины, полученные перегонкой нефти, имеют октановые числа от 30 до 45.

30.3. КРЕКИНГ. РИФОРМИНГ

Крекинг — это высокотемпературная переработка нефтяных фракций с целью получения более низкомолекулярных продуктов. Применяют два основных вида крекинга: термический и каталитический. *Термический крекинг* осуществляется только под воздействием высокой температуры.

В зависимости от температуры различают следующие виды термического крекинга.

1. Низкотемпературный пиролиз, применяют для переработки высококипящих фракций нефти:

$$\left.\begin{matrix}\text{Гудрон, мазут,}\\ \text{газойль}\end{matrix}\right\} \xrightarrow[1-1{,}5\ \text{МПа}]{450-470\ ^\circ\text{C}} \text{Перегоняемые масла} + \text{Кокс}$$

Образующиеся масла можно использовать как сырье для каталитического крекинга, см. ниже.

2. Пиролиз при умеренных температурах:

$$\left.\begin{matrix}\text{Сжиженные газы (этан,}\\ \text{пропан, } н\text{-бутан)}\\ \text{Легкий и тяжелый бензин}\end{matrix}\right\} \xrightarrow{750-950\ ^\circ\text{C}} \begin{matrix}\text{Олефины, диены}\\ \text{ароматические}\\ \text{углеводороды}\end{matrix}$$

Полученную смесь углеводородов разделяют путем перегонки при низких температурах и давлениях.

3. Высокотемпературный пиролиз, применяют для получения низкомолекулярных ненасыщенных углеводородов, прежде всего ацетилена при 2000 °С (см. 29.3).

Каталитический крекинг проводится при более низких температурах с использованием катализаторов. Применяют в основном для получения высокооктановых бензинов. Специально подобранные катализаторы обеспечивают изомеризацию и циклизацию углеводородов, вследствие чего повышается их октановое число (ОЧ). В качестве таких катализаторов используют алюмосиликаты состава $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$, а также цеолиты:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Газойль}\\ \text{Вакуумный газойль}\end{array}\right\} \xrightarrow[600\,^\circ\text{C}]{\text{Катализатор}} \begin{array}{l}\text{Бензин с высоким}\\ \text{октановым числом}\end{array}$$

Катализатор быстро дезактивируется осаждающимся на нем угольным порошком (сажей), и его приходится часто менять или очищать.

Вариантом каталитического крекинга является *гидрокрекинг*, проводимый с применением водорода. Этот способ используют для переработки высококипящих фракций нефти:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Газойль}\\ \text{Мазут}\\ \text{Гудрон}\end{array}\right\} + \text{H}_2 \xrightarrow[10-20\ \text{МПа}]{320-420\,^\circ\text{C}} \left\{\begin{array}{l}\text{Сжижаемые газы, бензин, дизельное}\\ \text{топливо, авиационное топливо, сырье}\\ \text{для смазочных масел}\end{array}\right.$$

Катализаторами служат смеси $\text{NiO} + \text{WO}_3$ или $\text{CoO} + \text{MoO}_3$, нанесенные на цеолиты или аморфные алюмосиликаты.

Риформинг — каталитическая переработка бензиновых фракций прямой перегонки нефти с помощью водорода под давлением с использованием катализаторов. Применяется главным образом для получения высокооктановых моторных топлив. Так, из бензиновой фракции нефти с ОЧ = 30—45 в результате каталитического риформинга получают бензин с ОЧ = 85—95. Кроме того, с помощью риформинга выделяют бензол и другие арены.

Схема каталитического риформинга:

$$\begin{array}{l}\text{Бензин (фракция}\\ \text{перегонки нефти)}\end{array} + \text{H}_2 \xrightarrow[\text{катализатор}]{500\,^\circ\text{C},\ 1-5\ \text{МПа}} \text{Риформинг-бензин}$$

В качестве катализаторов используют платину с добавкой рения или смесь оксидов MoO_3, CoO и Cr_2O_3, нанесенных на Al_2O_3 или алюмосиликаты; эти катализаторы способствуют протеканию реакций дегидрирования, гидрирования и изомеризации.

Примеры процессов риформинга.

1. Дегидрирование:

$$\text{метилциклогексан} \xrightarrow[-3\text{H}_2]{} \text{толуол}$$

(метилциклогексан: цикл из CH_2, CHCH_3, CH_2, CH_2, H_2C, H_2C; толуол: бензольное кольцо с группой CH_3)

метилциклогексан — толуол

2. Крекинг и одновременное гидрирование:

$$\underset{\text{тридекан}}{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3} + \text{H}_2 \longrightarrow \underset{\textit{н}\text{-гептан}}{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3} + \underset{\textit{н}\text{-гексан}}{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3}$$

3. Изомеризация:

$$\underset{\text{н-гептан}}{CH_3(CH_2)_5CH_3} \longrightarrow \underset{\text{изогептан}}{\begin{array}{c} \quad CH_3 \\ \quad | \\ CH_3CH(CH_2)_3CH_3 \end{array}}$$

$$\underset{\text{метилциклопентан}}{\begin{array}{ccccc} & & CH_2 & & \\ & \diagup & & \diagdown & \quad \diagup H \\ H_2C & & & & C \\ & \diagdown & & \diagup & \quad \diagdown CH_3 \\ & H_2C & - & CH_2 & \end{array}} \longrightarrow \underset{\text{циклогексан}}{\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C \diagup & & \diagdown CH_2 \\ | & & | \\ H_2C \diagdown & & \diagup CH_2 \\ & CH_2 & \end{array}}$$

4. Циклизация:

$$\underset{\text{н-гептан}}{CH_3(CH_2)_5CH_3} \longrightarrow \underset{\text{метилциклогексан}}{\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C \diagup & & \diagdown CHCH_3 \\ | & & | \\ H_2C \diagdown & & \diagup CH_2 \\ & CH_2 & \end{array}}$$

Поскольку при циклизации одновременно протекает дегидрирование (см. выше), то конечным продуктом этой реакции будет не метилциклогексан, а толуол.

31. УГОЛЬ

Уголь — твердое горючее полезное ископаемое органического происхождения, образовавшееся из отмерших растений и планктонов в результате жизнедеятельности микроорганизмов (биогенная гипотеза происхождения угля).

Уголь дешевле нефти, и он более равномерно распределен в земной коре. Его природные запасы намного превосходят запасы нефти и по прогнозам ученых не будут исчерпаны еще в течение века.

31.1. ВИДЫ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ УГЛЯ

Уголь в виде горной породы содержит довольно мало свободного углерода (10 % в каменном угле, несколько процентов в буром угле). В основном ископаемые угли состоят из сложных циклических органических соединений, содержащих элементы C, H, O, N, S, примесей неорганических веществ (зола) и влаги; содержание золы и влаги может быть 50 % и более.

Образование угля из растительных остатков в результате их биохимического разложения без доступа воздуха происходит через стадию углефикации: торф — бурый уголь — каменный уголь — антрацит. Переход бурого угля в каменный уголь происходит только под воздействием повышенных температуры и давления.

Характеристика трех основных видов угля приведена в табл. 45.

Уголь широко используют как топливо, он служит также исходным сырьем для получения различных химических продуктов.

Таблица 45. Виды ископаемого угля

Название угля	Происхождение		Теплотворная способность, кДж/кг	Влажность, %
	геологический период формирования	растительный источник		
Антрацит	Каменноугольный (начало 300 млн. лет назад)	Плауновидные растения, хвощи	>35 600	1
Каменный уголь	То же	Хвощи, папоротники, безлистные растения	35 600—25 100	1—4
Бурый уголь	Каменноугольный — палеогеновый (300—40 млн. лет назад)	Таксодиумы, секвойядендроны, сосны, ели	21 000—16 750	50—60

31.2. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЯ

Основными методами переработки угля являются сухая перегонка и газификация.

Сухая перегонка угля заключается в его химическом разложении при нагревании без доступа воздуха. Различают два варианта сухой перегонки угля — полукоксование (швелевание) и коксование, первый процесс осуществляется при 500—550 °С, второй — при 900—1050 °С.

Главная задача полукоксования каменного угля — получение жидких углеводородов (бензина); попутно образуются полукокс и смесь газов (CO, CO_2, H_2, N_2, CH_4 и др.). Полукокс нельзя применять в металлургии, его используют в производстве карбида кальция и для газификации угля (см. ниже). Температура, при которой ведется полукоксование, не должна превышать 550 °С, поскольку при более высокой температуре выход жидких углеводородов уменьшается. Из 1 т каменного угля получают 110 м³ газа, 750—800 кг полукокса и 8 кг смолы и дегтя.

Коксование каменного угля имеет бо́льшее промышленное значение. Процесс коксования осуществляется на коксохимических заводах, где перерабатывают жирный уголь (с выходом летучих веществ 10—30 %), и на газовых заводах, где перерабатывают газовый уголь (с выходом летучих веществ 35—40 %). Процесс проводят в плотно закрытых камерных печах, вмещающих 30—40 т угля; печи выложены изнутри жаростойким силикатным кирпичом. Между камерами находятся каналы-топки, в которых сжигают часть отходящих газов для поддержания высокой температуры.

Основные продукты коксования каменного угля:

коксовый газ, из которого путем контакта с другим продуктом — каменноугольной смолой — получают технический бензол — жидкую смесь легкокипящих аренов;

надсмольная вода, из нее путем обработки известковым молоком (водной суспензией гидроксида кальция) извлекают аммиак;

каменноугольная смола, ее разделяют перегонкой на арены, фенолы и производные пиридина, являющиеся ценным сырьем для производства

красителей, растворителей, взрывчатых веществ, лекарственных и душистых препаратов, пестицидов и т. д. (см. также 38.2); кубовый остаток перегонки смолы — каменноугольный пек — используется для изготовления асфальта и уплотняющих средств;

кокс, полученный из жирного угля, используется в металлургии, а полученный из газового угля применяется как топливо и в производстве синтез-газа и карбида кальция.

Полукоксование бурого угля проводят с целью получения дегтя. Уголь нагревают разогретыми газами в режиме противотока до 600—700 °C.

Основные продукты полукоксования бурого угля:

полукоксовый газ, он используется для нагревания печей данного процесса, поскольку его теплотворная способность не очень велика и применение в качестве топлива нерационально;

буроугольный деготь используется в производстве алканов (см. 29.1);

легкое масло, содержащее бензин низкого качества, используется как растворитель смазок или как моторное масло;

среднее масло, содержащее фенол, пригодное в качестве дизельного топлива;

тяжелое масло, из него выделяют смесь высших гомологов ряда алканов (парафин);

буроугольный кокс с теплотворной способностью 25 100—29 300 кДж/кг;

подсмольная вода, из нее выделяют фенолы, кетоны и аммиак.

Газификация — это превращение органической части ископаемого угля в горючие газы при высокотемпературном (1000—2000 °C) взаимодействии его с окислителями (O_2, воздух, водяной пар, CO_2). При этом уголь почти полностью переходит в генераторный и водяной газы (твердый остаток — зола). Для газификации используют бурый уголь и продукт переработки каменного угля — кокс.

Газификацию угля проводят в газогенераторах; через слой кокса (толщиной 3 м) снизу вверх попеременно пропускается воздух — горячее дутье — и водяной пар — холодное дутье.

При горячем дутье протекает экзотермический процесс:

$$2C + O_2 \rightleftharpoons 2CO; \qquad \Delta H^\circ = -220 \text{ кДж}$$

Отходящие газы — CO и N_2 (из воздуха); такая смесь называется *генераторным*, или *воздушным*, газом. Его теплотворная способность составляет 4300 кДж/м³, что весьма мало по сравнению с теплотой сгорания природного газа (38 000 кДж/м³), поэтому генераторный газ используют как топливо только в металлургическом производстве и на коксохимических заводах.

При холодном дутье протекает эндотермический процесс:

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2; \qquad \Delta H^\circ = +132 \text{ кДж}$$

Смесь CO и H_2 называется *водяным газом*. Его теплотворная способность 11 500 кДж/м³. Водяной газ используется во многих промышленных синтезах, например при получении метанола и аммиака.

32. АЦИКЛИЧЕСКИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

32.1. СПИРТЫ

Спирты — класс органических соединений, содержащих функциональную гидроксильную группу (гидроксигруппу) —OH, связанную с углеводородным радикалом.

Насыщенные ациклические спирты называются *алканолами.* По числу групп OH, входящих в молекулу, спирты делятся на *одноатомные*, *двухатомные* и *трехатомные.* Следует обратить внимание на то, что органические соединения, содержащие более одной группы OH при одном атоме C, неустойчивы (*правило Эрленмейера*), они самопроизвольно отщепляют воду и переходят в соединения других классов (альдегиды или карбоновые кислоты) *.

По положению группы OH в молекуле одноатомного спирта различают

первичные спирты	*вторичные спирты*	*третичные спирты*
$R—CH_2(OH)$	$R—CH(OH)—R'$	$R—C(OH)(R'')—R'$

Получение. 1. Гидратация алкенов, которую осуществляют либо прямым способом, либо косвенно через стадию образования сложных эфиров серной кислоты с последующим омылением, см. ниже:

$$RCH{=}CH_2 + H—OH \longrightarrow RCH(OH)CH_3$$

2. Присоединение к алкенам монооксида углерода и водорода в присутствии кобальтового катализатора (г и д р о ф о р м и л и р о в а н и е):

$$RCH{=}CH_2 + CO + 2H_2 \longrightarrow RCH_2CH_2CH_2OH$$

Процесс ведут при 150 °C и 20 МПа. Этот способ применяют обычно для получения спиртов $C_2 — C_{20}$.

3. Окисление триалкилалюминия:

$$Al[CH_2(CH_2)_nCH_3]_3 \xrightarrow{1{,}5O_2} Al[O—CH_2(CH_2)_nCH_3]_3 \xrightarrow{3H_2O} Al(OH)_3 + 3CH_3(CH_2)_nCH_2OH$$

Применяют обычно для получения неразветвленных спиртов $C_4 — C_{20}$.

4. Гидролиз эпоксисоединений. Этот способ применяют для получения многоатомных спиртов (см. 33.1).

5. Гидролиз алкилгалогенидов.

6. Действие магнийорганических соединений на альдегиды и кетоны (реакция Гриньяра, см. 33.1). Два последних способа применяются в лабораторных условиях.

---

* По этой причине весьма неустойчивой оказывается и угольная кислота H_2CO_3, или $CO(OH)_2$, которая легко распадается на CO_2 и H_2O. — *Прим. ред.*

Свойства. Агрегатное состояние спиртов изменяется от жидкости для низших гомологов к твердым веществам для высших гомологов. Температура плавления и кипения спиртов повышается с ростом длины углеродной цепи. Растворимость в воде спиртов зависит от длины гидрофобного углеводородного радикала — чем он длиннее, тем растворимость спирта ниже, и от числа гидрофильных групп ОН в молекуле спирта — чем больше это число, тем лучше растворим спирт в воде.

Из химических реакций, характерных для спиртов, важнейшими будут следующие.

1. Замещение атомов водорода групп ОН в спирте на атомы щелочных элементов, приводящее к получению солеобразных алкоголятов, которые гидролизуются в воде с образованием спиртов:

$$2R{-}OH + 2Na \longrightarrow 2R{-}ONa + H_2$$
$$R{-}ONa + H_2O \longrightarrow R{-}OH + NaOH$$

2. Реакции этерификации между спиртами и органическими или неорганическими кислотами с образованием сложных эфиров (см. разд. 32.6).

3. Окисление, в результате чего первичные спирты переходят в альдегиды и далее в карбоновые кислоты (см. 32.3 и 32.5), вторичные спирты — в кетоны (см. 32.4), а третичные спирты разрушаются с образованием различных продуктов из фрагментов углеродного скелета.

Одноатомные спирты

Важнейшими одноатомными насыщенными ациклическими спиртами являются метанол, этанол и пропанол.

Метанол (метиловый спирт, карбинол, древесный спирт) CH_3OH — жидкость, т. пл. —93,9 °С, т. кип. 64,96 °С, плотность 0,7914 г/см³ при 20 °С. Метанол *чрезвычайно ядовит*, прием внутрь 5—10 мл приводит к слепоте, 30 мл — к смерти.

Метанол получают из частично конвертированного водяного газа:

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

Процесс проводят при 250—300 °С, 6 МПа с участием катализатора CuO/Cr_2O_3. Реактор изготавливают из легированных сталей с высоким содержанием хрома и никеля, чем подавляется образование метана CH_4.

Метанол — важнейшее сырье химической индустрии (получение формальдегида, уксусной кислоты, пластмасс на базе акриловой кислоты). Является хорошим растворителем для лаков и красок.

Этанол (этиловый спирт, винный спирт, часто просто — спирт) C_2H_5OH — жидкость, т. пл. —114,15 °С, т. кип. 78,39 °С, плотность 0,7893 г/см³ при 20 °С.

Этанол образуется при спиртовом брожении сахаристых веществ (свекловичного и тростникового сахара, патоки) или при переработке крахмала, картофеля, риса, кукурузы, древесины под действием фермента зимазы:

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

В химической промышленности этанол получают гидратацией этилена. Прямую гидратацию проводят при 300 °С, 7 МПа с участием катализатора, в качестве которого используют кислоту H_3PO_4, нанесенную на силикагель, активный уголь или асбест:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3{-}CH_2OH$$

Гидратацию осуществляют также через стадию образования промежуточного сложного эфира серной кислоты с последующим его гидролизом:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{этилсерная кислота}}{CH_3CH_2{-}OSO_2OH} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2OH + H_2SO_4$$

Процесс ведут при 80—90 °С и 3,5 МПа; реакция осложняется образованием простого диэтилового эфира.

Этанол — важнейший компонент этерификации и один из эффективных растворителей; большие количества этанола используются в пищевой промышленности.

Пропанол (пропиловый спирт) C_3H_7OH, существует в виде двух изомеров: **пропанола-1** (нормальный пропиловый спирт) $CH_3CH_2CH_2OH$ с т. кип. 97,2 °С и **пропанола-2** (изопропанол, изопропиловый спирт) $CH_3CH(OH)CH_3$ с т. кип. 80,4 °С. Пропанол-1 выделяют фракционной перегонкой сивушных масел, образующихся при спиртовом брожении белковых веществ, в частности картофеля. Пропанол-2 получают гидратацией пропилена (аналогично гидратации этилена, см. выше):

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2O,\ 20\ ^\circ C} CH_3{-}CH(OH){-}CH_3$$

Пропанол-1 применяют как растворитель в кинофотопромышленности и фармакологии, а также в качестве недорогого заменителя этанола в косметике; большие количества пропанола-2 используют в производстве ацетона и для реакций этерификации.

Другие наиболее важные высшие гомологи одноатомных алканов: **бутанол** C_4H_9OH и **пентанол** $C_5H_{11}OH$, имеющие такое же применение, как пропанол; **гексадеканол** (цетиловый спирт) $C_{16}H_{33}OH$, который содержится в спермацете; **октадеканол** (стеариловый спирт) $C_{18}H_{37}OH$, используемый в производстве моющих средств, пластификаторов и масел для гидросистем; **гексакозанол** (цериловый спирт) $C_{26}H_{53}OH$ и **гентриаконтанол** (мирициловый, или мелиссиловый, спирт) $C_{31}H_{63}OH$, содержащиеся в пчелином воске.

Алканолы с C_{12} — C_{20} (жирные спирты) получают или гидрированием смеси насыщенных карбоновых кислот (продуктов окисления парафина), или окислением триалкилалюминия. Эти спирты применяют в производстве моющих средств, эмульгаторов, пластификаторов, косметических средств, поверхностно-активных веществ.

Многоатомные спирты

Важнейшими представителями многоатомных спиртов являются двухатомный спирт — этиленгликоль и трехатомный спирт — глицерин.

Этиленгликоль (этандиол-1,2) $C_2H_4(OH)_2$ — бесцветная вязкая жидкость, т. пл. —11,5 °С, т. кип. 197,8 °С, плотность 1,1088 г/см³ при 20 °С, смешивающаяся с водой в любых отношениях. Ядовит.

Получают из этилена с помощью двухстадийного процесса:

$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \longrightarrow 2\underset{\diagdown\ O\ \diagup}{H_2C{-\!\!-}CH_2} \qquad (1)$$

этиленоксид

$$\underset{\diagdown\ O\ \diagup}{H_2C{-\!\!-}CH_2} + H_2O \xrightarrow[200\,°C]{H^+} HOCH_2{-}CH_2OH \qquad (2)$$

Реакцию (1) проводят при 250—280 °С и 1,2—1,5 МПа с участием Ag-катализатора. Этиленгликоль используют в качестве антифриза (жидкости для охлаждения двигателей внутреннего сгорания), тормозной жидкости, в производстве пластмасс, полиэфирного волокна и взрывчатых веществ.

Глицерин (пропантриол-1,2,3) $C_3H_5(OH)_3$ — бесцветная вязкая жидкость со сладким вкусом, т. пл. 18 °С, т. кип. 290 °С, плотность 1,2613 г/см^3 при 20 °С. С водой смешивается в любых соотношениях. Получают из пропена (составной части крекинг-газа) по трехстадийному процессу путем окисления его в присутствии Cu-катализатора при 350 °С и 1 МПа с последующим переводом образующегося ненасыщенного альдегида акролеина в аллиловый спирт, который при действии пероксида водорода превращается в глицерин:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + O_2 \xrightarrow[350\,°C,\ 1\ МПа]{Cu} CH_2{=}CH{-}C\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix} + H_2O \qquad (1)$$

пропен акролеин

$$CH_2{=}CH{-}C\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix} + CH_3{-}\underset{OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 \xrightarrow{400\,°C} CH_2{=}CH{-}CH_2OH + CH_3{-}CO{-}CH_3 \qquad (2)$$

пропанол-2 2-пропенол-1 ацетон

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH + H_2O_2 \xrightarrow[70\,°C]{WO_3} HOCH_2{-}CH(OH){-}CH_2OH \qquad (3)$$

глицерин

Более старый промышленный способ получения — щелочное омыление жиров.

Глицерин применяют в бумажной, полиграфической, парфюмерной и фармакологической отраслях промышленности, а также в качестве аппретуры, тормозной жидкости и пластификатора, в производстве нитроглицерина, алкидных и эпоксидных лаков.

32.2. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Простые эфиры — класс органических соединений, содержащих мостиковый атом кислорода —O— между двумя углеводородными радикалами.

Насыщенные ациклические простые эфиры (*алкоксиалканы*) имеют общую формулу R—O—R′. Их можно рассматривать как ангидриды двух насы-

щенных ациклических спиртов:

$$\left.\begin{matrix} R-OH \\ R'-OH \end{matrix}\right\} \xrightarrow[-H_2O]{} O\begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown R' \end{matrix}$$

Различают простые эфиры *симметричные* ($R = R'$) и *несимметричные*, или *смешанные* (R и R' — разные радикалы).

Общие способы получения простых эфиров. 1. Дегидратация спиртов (отщепление воды):

$$2R-CH_2OH \longrightarrow R-CH_2-O-CH_2-R + H_2O$$

2. Взаимодействие алкоголятов с алкилгалогенидами (X — галоген):

$$R-CH_2-ONa + X-CH_2-R' \longrightarrow R-CH_2-O-CH_2-R' + NaX$$

Самым известным и важным простым эфиром является диэтиловый эфир; в лабораторной практике его называют просто эфиром.

Диэтиловый эфир $C_2H_5-O-C_2H_5$ — бесцветная легкоподвижная жидкость с характерным (эфирным) запахом; т. кип. 34,51 °С, плотность 0,7138 г/см^3 при 20 °С. Смешивается с водой в незначительной степени. Пары эфира легко воспламеняются и с воздухом образуют взрывчатую смесь. Диэтиловый эфир следует хранить в темных склянках, так как под воздействием солнечного света в нем образуются примеси взрывчатых пероксосоединений.

Для получения диэтилового эфира применяют следующие способы.

1. Дегидратация этанола под действием серной кислоты:

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$$

2. Непрямая гидратация этилена; процесс трехстадийный:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{этилсерная кислота}}{CH_3CH_2-OSO_2OH} \quad (1)$$

$$CH_2{=}CH_2 + CH_3CH_2-OSO_2OH \longrightarrow \underset{\text{диэтилсульфат}}{\begin{matrix} CH_3CH_2-O\diagdown \\ \quad SO_2 \\ CH_3CH_2-O\diagup \end{matrix}} \quad (2)$$

$$\begin{matrix} CH_3CH_2-O\diagdown \\ \quad SO_2 \\ CH_3CH_2-O\diagup \end{matrix} + \underset{\text{этанол}}{CH_3CH_2OH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2-OSO_2OH + CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 \quad (3)$$

Диэтиловый эфир широко используется как растворитель, в частности, в реакциях Гриньяра (см. 33.1). Обладает наркотическим действием, лекарство, известное под названием капли Гофмана, состоит из одной части диэтилового эфира и трех частей этанола.

32.3. АЛЬДЕГИДЫ

Альдегиды — класс органических соединений, содержащих функциональную карбонильную группу $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$.

Насыщенные ациклические альдегиды (*алканали*) имеют общую формулу $C_nH_{2n+1}C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$.

Получение. 1. Окисление алкенов:

$$2R{-}CH{=}CH_2 + O_2 \longrightarrow 2R{-}CH_2{-}CHO$$

2. Окисление первичных спиртов:

$$R{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}H + [O] \longrightarrow R{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix} + H_2O$$

3. Гидроформилирование (каталитический оксосинтез при 50—200 °C под давлением), например:

$$\underset{\text{этилен}}{CH_2{=}CH_2} + CO + H_2 \longrightarrow \underset{\text{пропионовый альдегид}}{CH_3{-}CH_2{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}}$$

4. Конденсация карбоновых кислот с муравьиной кислотой:

$$R{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix} + H{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix} \longrightarrow R{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix} + CO_2 + H_2O$$

Процесс проводят при 300—400 °C с участием катализатора — оксидов MnO или ThO_2.

Свойства. Все альдегиды проявляют восстановительные свойства, при этом они окисляются до карбоновых кислот (см. 32.5). На восстановительной способности альдегидов основаны способы их качественного обнаружения: с помощью фелинговой жидкости (выпадает красный осадок Cu_2O) или с помощью аммиачного раствора соли серебра (образуется «серебряное зеркало», см. 20.4).

Для насыщенных ациклических альдегидов характерны следующие реакции.

1. Реакции присоединения, в частности, водорода (с участием катализаторов никеля или палладия) и циановодорода:

$$R{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} + H_2 \xrightarrow{Ni,\ Pd} R{-}CH_2OH$$

спирт

$$R{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} + HCN \longrightarrow R{-}\underset{H}{\overset{OH}{C}}{-}CN \xrightarrow{2H_2O} R{-}CH(OH){-}C{\overset{O}{\underset{ONH_4}{\lessgtr}}}$$

α-гидрокси-алканнитрил (циангидрин) — α-гидроксикарбоксилат аммония

2. Альдольная конденсация (альдольное присоединение), т. е. взаимодействие двух молекул алифатического альдегида:

$$CH_3{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} + \overset{H}{C}H_2{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \xrightarrow{pH>7} CH_3{-}\overset{OH}{C}H{-}CH_2{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}$$

ацетальдегид — 3-гидроксибутаналь (ацетальдоль)

Эта реакция играет большое значение в биохимических процессах, в частности в брожении, и в органических синтезах.

3. *Реакция Канниццаро* (перегруппировка Канниццаро) — дисмутация альдегида в спирт и анион карбоновой кислоты под действием щелочи:

$$2R{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} + OH^- \longrightarrow R{-}CH_2OH + R{-}C{\overset{O^-}{\underset{O}{\lessgtr}}}$$

спирт — карбоксилат-ион

Ароматические альдегиды вступают в эту реакцию легче, чем алифатические.

4. Полимеризация, при этом формальдегид дает тример — параформальдегид или полимер — полиформальдегид (см. ниже), а ацетальдегид образует паральдегид или метальдегид:

$$3CH_3{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \xrightarrow[20\ ^\circ C]{H_2SO_4\ (конц.)} \text{(цикл: } CH{-}CH_3,\ O,\ O,\ CH_3{-}HC,\ CH{-}CH_3,\ O\text{)}$$

паральдегид (т. пл. 12,6 °С, т. кип. 124,4 °С)

$$4CH_3{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \xrightarrow[0\ ^\circ C]{HCl\ (газ)} \text{(цикл: } CH_3{-}HC{-}O,\ O,\ CH{-}CH_3,\ CH_3{-}HC,\ O,\ O{-}CH{-}CH_3\text{)}$$

метальдегид (возгоняется при 112—115 °С)

Образующиеся продукты не проявляют восстановительных свойств.

5. Окисление с образованием карбоновых кислот:

$$R{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} + [O] \longrightarrow R{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$$

Важнейшие представители. Из ациклических насыщенных альдегидов наибольшее применение находят формальдегид и ацетальдегид, а из ненасыщенных альдегидов — акролеин.

Формальдегид (метаналь, муравьиный альдегид) HCHO — бесцветный газ с резким удушливым запахом, т. кип. —19,3 °С. Ядовит. Из 40 %-го водного раствора этого вещества, называемого *формалином*, легко образуется олигомерный твердый **параформальдегид** $HO(-CH_2O-)_nH$ (n = 8—100), который при нагревании снова распадается до формальдегида, поэтому является удобным способом хранения и источником формальдегида.

Формальдегид получают окислением метанола при 600 °С с использованием Ag-катализатора:

$$2CH_3OH + O_2 \longrightarrow 2HCHO + 2H_2O$$

или окислением метана при 450 °С и 1—2 МПа с участием катализатора — фосфата алюминия $AlPO_4$:

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow HCHO + H_2O$$

Формальдегид — сырье для производства фено- и аминопластов, из него получают также пентаэритрит $C(CH_2OH)_4$ (продукт для производства взрывчатых веществ и пластификаторов) и триметилолпропан. Формалин свертывает белок, поэтому он применяется для отверждения желатины при изготовлении кинофотопленки, для создания анатомических и других биомоделей, а также как антисептическое средство.

Ацетальдегид (этаналь, уксусный альдегид) CH_3CHO — бесцветная легколетучая жидкость с резким запахом, т. кип. 20,2 °С. Хорошо растворим в воде. Получают либо окислением этилена при 100 °С и 0,3 МПа с использованием катализатора $PdCl_2/CuCl_2$:

$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \longrightarrow 2CH_3{-}CHO$$

либо гидратацией ацетилена при 90 °С в присутствии катализатора — H_2SO_4 с $HgSO_4$:

$$CH{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow CH_3{-}CHO$$

Ацетальдегид — важнейший полупродукт при получении уксусной кислоты, уксусного ангидрида, бутадиена (применяемого для производства каучука), пентаэритрита и др.

Хлораль (трихлорэтаналь) $CCl_3{-}CHO$ и его гидрат $CCl_3{-}CH(OH)_2$ — хлорпроизводные ацетальдегида. Первый используется в производстве инсектицидов, гербицидов и хлороформа $CHCl_3$, второй — как снотворное и анестезирующее средство в медицине.

Акролеин (2-пропеналь) $CH_2{=}CHCHO$ представляет собой жидкость с удушливым запахом, т. кип. 52,7 °С. Кстати, удушающий запах горелого масла при разложении глицерина (и вообще жиров) принадлежит акролеину:

$$OHCH_2{-}CH(OH){-}CH_2OH \xrightarrow[-2H_2O]{} CH_2{=}CH{-}CHO$$

Его получают окислением пропилена при 350 °C, 1 МПа в присутствии Cu/Mo-катализатора:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CHO + H_2O$$

Акролеин — полупродукт в синтезе глицерина, ацетона и пиридина.

32.4. КЕТОНЫ

Кетоны — класс органических соединений, содержащих функциональную карбонильную группу $>C{=}O$, связанную с двумя углеводородными радикалами.

Насыщенные ациклические кетоны (*алканоны*) имеют общую формулу $R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R$ (*симметричные* кетоны) или $R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R'$ (*несимметричные*, или *смешанные*, кетоны).

По числу карбонильных групп в молекуле различают монокетоны (с одной группой CO) и дикетоны (с двумя группами CO). В зависимости от положения карбонильных групп в дикетонах существуют

1,2-дикетоны	$RCO{-}COR'$
1,3-дикетоны	$RCO{-}CH_2{-}COR'$
1,4-дикетоны	$RCO{-}CH_2{-}CH_2{-}COR'$

Общие способы получения кетонов. 1. Дегидрирование вторичных спиртов при 400 °C под действием катализатора ZnS/ZnO:

$$\begin{matrix}R\\ & >CH{-}OH\\ R'\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}R\\ & >C{=}O\\ R'\end{matrix}$$

2. Разложение карбоксилатов:

$$Ca(RCOO)_2 \longrightarrow \begin{matrix}R\\ & >C{=}O\\ R\end{matrix} + CaCO_3$$

Второй способ применяется в лабораторных условиях.

Важнейшим представителем насыщенных ациклических кетонов является ацетон.

Ацетон (пропанон, диметилкетон) $CH_3{-}CO{-}CH_3$ — бесцветная жидкость с фруктовым запахом, т. кип. 56,24 °C. Хорошо смешивается с водой и органическими растворителями. Ацетон получается по реакции между ацетиленом и водяным паром (сейчас метод не используется):

$$2CH{\equiv}CH + 3H_2O \xrightarrow{ZnO} CH_3{-}CO{-}CH_3 + CO_2 + 2H_2$$

В качестве побочного продукта ацетон образуется при синтезе фенола кумольным способом (см. 38.4).

Ацетон широко применяют в качестве растворителя, например, для различных лаков, ацетатов целлюлозы, в производстве кинофотопленки и взрывчатых веществ.

Бутандион-2,3 (диацетил, диметилглиоксаль) $CH_3{-}CO{-}CO{-}CH_3$ — промышленно важный 1,2-дикетон. Аромат сливочного масла и маргарина объ-

ясняется добавкой в них этого кетона. Известное в аналитической практике производное диацетила — **диметилглиоксим** (диацетилдиоксим, 2,3-бутандиондиоксим)

$$\begin{array}{c} CH_3—C—C—CH_3 \\ \;\;\;\;| \;\;\;\; | \\ \;\;HON \;\; NOH \end{array}$$

служит реагентом для количественного определения катионов никеля(II) в водном растворе при $pH > 7$ (метод Чугаева).

32.5. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновые кислоты — класс органических соединений, содержащих функциональную карбоксильную группу —COOH. Общая формула карбоновых кислот $R—C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$.

Если карбоновые кислоты, помимо группы —COOH, содержат другую функциональную группу —OH, то они называются *гидроксикарбоновыми кислотами.* Такие соединения проявляют свойства и спиртов, и карбоновых кислот.

Карбоновые кислоты из-за наличия в их молекулах электрофильного атома кислорода (карбонильного) и, как следствие, смещения электронной плотности от атома водорода (гидроксильного) в карбоксильной группе диссоциируют в водных растворах:

$$R—C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix} + H_2O \rightleftarrows R—C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow O^-\end{smallmatrix} + H_3O^+$$

Сила карбоновых кислот в водном растворе обычно невелика (см. табл. 19); исключение составляет трихлоруксусная кислота CCl_3COOH, которая относится к сильным кислотам.

Хорошо растворимые соли карбоновых кислот (обычно соли щелочных элементов) подвергаются в воде обратимому гидролизу, обусловливая щелочную реакцию раствора. Вследствие этого большинство органических кислот можно получить по реакции обмена между солями этих кислот и сильными неорганическими кислотами, например:

$$2Na(RCOO) + H_2SO_4 \longrightarrow 2RCOOH + Na_2SO_4$$

Свойства. Для карбоновых кислот характерны следующие химические реакции.

1. Восстановление до спиртов:

$$RCOOH \xrightarrow[-H_2O]{+4H} RCH_2OH$$

Реакция протекает только в присутствии катализатора CuO/Cr_2O_3.

2. Взаимодействие со спиртами с образованием сложных эфиров (этерификация, см. 32.6):

$$R—COOH + R'OH \longrightarrow \underset{\text{сложный эфир}}{R—COOR'} + H_2O$$

3. Переход в ангидриды, что осуществляется либо дегидратацией самой карбоновой кислоты под действием водоотнимающих средств:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + \begin{matrix}O\searrow\\ HO\nearrow\end{matrix}C-R \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$$

ангидрид

либо по реакции между галогенангидридом карбоновой кислоты и Na-солями карбоновых кислот:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{matrix} + \begin{matrix}O\searrow\\ NaO\nearrow\end{matrix}C-R \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R$$

Характерно, что в результате гидролиза ангидриды снова переходят в кислоты.

Насыщенные монокарбоновые кислоты

Насыщенные ациклические монокарбоновые кислоты содержат одну карбоксильную группу, общая формула этих кислот $C_nH_{2n+1}COOH$.

Для получения насыщенных монокарбоновых кислот используют следующие способы.

1. Окисление альдегидов:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + [O] \longrightarrow R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

2. Омыление сложных эфиров, например жиров и жирных масел (см. 32.6).

3. Взаимодействие реактива Гриньяра с диоксидом углерода (см. 33.1).

4. Окисление парафинов. Процесс проводят путем продувания воздуха через расплав высших алканов в присутствии соединений марганца, что приводит к расщеплению углеродной цепи примерно посередине и образованию смеси кислот. Продукты этой реакции используются как пластификаторы в технологии полимеров, а также при изготовлении мыл и других моющих средств.

Некоторые насыщенные монокарбоновые кислоты и их свойства представлены в табл. 46. Важнейшие из этих кислот — муравьиная и уксусная.

Муравьиная кислота (метановая кислота) HCOOH — остро пахнущая жидкость, т. пл. 8,3 °C, т. кип. 100,8 °C. В водном растворе она более сильная кислота, чем уксусная. Муравьиная кислота помимо кислотных свойств проявляет некоторые свойства альдегидов, в частности восстановительные.

Муравьиную кислоту можно получать двумя методами. 1. Окисление метанола:

$$CH_3OH \xrightarrow[-H_2O]{[O]} H-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{[O]} H-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

формальдегид

Таблица 46. Некоторые насыщенные монокарбоновые кислоты

Название		Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Продукты, в которых содержится кислота
кислоты*	соли и эфиры				
Метановая (муравьиная)	Формиат	H—COOH	8,3	100,8	Выделения муравьев, крапива
Этановая (уксусная)	Ацетат	CH_3—COOH	16,7	118	Продукты скисания многих веществ
Пропановая (пропионовая)	Пропионат	CH_3—CH_2—COOH	—20	141	Древесная смола, надсмольная вода
Бутановая (масляная)	Бутират	CH_3—$(CH_2)_2$—COOH	—5	164	Сливочное масло
Пентановая (валериановая)	Валеринат	CH_3—$(CH_2)_3$—COOH	—35	187	Валериана (трава)
Гексановая (капроновая)	Капронат	CH_3—$(CH_2)_4$—COOH	—4	205	Сливочное масло, нефть
Декановая (каприновая)	Капринат	CH_3—$(CH_2)_5$—COOH	31	270	Кокосовое масло
Гексадекановая (пальмитиновая)	Пальмитат	CH_3—$(CH_2)_{14}$—COOH	63	271 (13 кПа)	Жиры
Октадекановая (стеариновая)	Стеарат	CH_3—$(CH_2)_{16}$—COOH	69	291 (13 кПа)	Жиры

* Указаны название кислоты по современной заместительной номенклатуре и (в скобках) тривиальное название.

2. Реакция монооксида углерода с гидроксидом натрия

$$NaOH + CO \longrightarrow HCOONa \xrightarrow[-Na_2SO_4]{+H_2SO_4} HCOOH$$

Это основной промышленный метод, который осуществляют в две стадии: на первой стадии монооксид углерода под давлением 0,6—0,8 МПа пропускают через нагретый (120—130 °C) гидроксид натрия; на второй стадии проводят обработку формиата натрия серной кислотой и вакуумную перегонку продукта.

Муравьиную кислоту используют как протраву при крашении шерсти, консервант фруктовых соков и силоса, отбеливатель при дублении кожи и для дезинфекции емкостей в пищевой промышленности.

Уксусная кислота (этановая кислота, метанкарбоновая кислота) $CH_3—COOH$ — бесцветная жидкость с резким запахом, т. кип. 118,1 °C, при 16,75 °C и ниже существует в твердом виде (*ледяная кислота*). Уксусную кислоту получают одним из следующих способов.

1. Взаимодействие метанола с монооксидом углерода:

$$CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOH$$

Процесс проводят при 150 °C с участием иодида кобальта CoI_2 в качестве катализатора.

2. Окисление этанола биохимическим путем:

$$CH_3CH_2OH + O_2\,(\text{воздух}) \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

Этим способом получают кислоту в пищевой промышленности.

3. Окисление низших алканов (бутана или легких бензиновых фракций):

$$2CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4CH_3COOH + 2H_2O$$

Процесс проводят при 150—180 °C, 4—6 МПа с использованием Mn-катализатора.

4. Окисление ацетилена и этилена до ацетальдегида, а затем до кислоты в присутствии $Mn(CH_3COO)_2$ в качестве катализатора:

$$2CH_3C\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \backslash H}{}} + O_2 \longrightarrow 2CH_3COOH$$

Уксусная кислота широко применяется в синтетической органической химии, например для проведения ацетилирования (введение группы $CH_3CO—$ в органические молекулы) и этерификации. Пищевая уксусная кислота — это ее 5—10 %-ый водный раствор. Используются в промышленности и некоторые ацетаты, например ацетат алюминия $Al(CH_3COO)_3$.

Мыла — это соли высших насыщенных монокарбоновых кислот (жирных кислот). В хозяйственном и туалетном мыле содержатся натриевые (реже — калиевые) соли стеариновой, пальмитиновой и других жирных кислот. Мыла получают действием щелочей на кислоты или щелочным омылением жиров (растительных, животных); в качестве побочного продукта образуется глицерин. При большом количестве глицерина, оставляемого в реакционной массе, получаются жидкие мыла.

Насыщенные дикарбоновые кислоты

Молекулы насыщенных ациклических дикарбоновых кислот содержат две карбоксильные группы, общая формула этих кислот HOOC—R—COOH.

В свободном состоянии кислоты $R(COOH)_2$ — кристаллические вещества, растворимые в воде. Их кислотность в водном растворе обычно несколько выше, чем у монокарбоновых кислот; сила дикарбоновых кислот уменьшается с ростом числа атомов C в углеводородном радикале. Характеристика нескольких распространенных кислот этой группы дана ниже.

Щавелевая кислота (этандиовая кислота) HOOC—COOH — простейшая дикарбоновая кислота (углеводородный радикал отсутствует); т. пл. 189,5 °C. В водном растворе ведет себя как достаточно сильная кислота. Щавелевая кислота (в форме калиевой соли) содержится в некоторых растениях, таких как щавель, шпинат, клевер, ревень, томаты. Главное применение ее — протрава при крашении тканей.

Соли и сложные эфиры щавелевой кислоты называются **оксалатами**. В промышленности оксалаты получают нагреванием формиата натрия до 360 °C:

$$2Na(HCOO) \longrightarrow \underset{\text{оксалат натрия}}{NaOOC{-}COONa} + H_2$$

Малоновая кислота (пропандиовая кислота) $HOOC{-}CH_2{-}COOH$ содержится в соке сахарной свеклы; ее соли и сложные эфиры называются **малонатами**. Малоновую кислоту применяют в медицине для получения снотворных лекарств.

Янтарная кислота (бутандиовая кислота) $HOOC{-}(CH_2)_2{-}COOH$ содержится в янтаре и других смолах, а также во многих растениях (водоросли, грибы, лишайники); ее соли и сложные эфиры называются **сукцинатами**.

Адипиновая кислота (гександиовая кислота; 1,4-бутандикарбоновая кислота) $HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH$ является важным сырьем для получения полиамидного волокна и стеклопластиков. В промышленности адипиновую кислоту синтезируют окислением смеси циклогексанола и циклогексанона:

$$\underset{\text{циклогексанол}}{C_6H_{11}OH} + 8HNO_3 \xrightarrow{100\,°C} HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH + 7H_2O + 8NO$$

$$\underset{\text{циклогексанон}}{C_6H_{10}O} + 2HNO_3 \xrightarrow{100\,°C} HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH + H_2O + 2NO$$

Оба продукта (циклогексанол и циклогексанон) получают из фенола.

Ненасыщенные кислоты

В ненасыщенных карбоновых кислотах карбоксильная группа связана с углеводородным радикалом, содержащим одну и более кратных (двойных) связей.

Акриловая кислота (пропеновая кислота; этенкарбоновая кислота) $CH_2{=}CH{-}COOH$ представляет собой жидкость, т. пл. 12,1 °С, т. кип. 140,9 °С. Легко полимеризуется и образует стеклообразную массу.

Метакриловая кислота (α-метилакриловая кислота; 2-метилпропеновая кислота) $CH_2{=}C(CH_3){-}COOH$ представляет собой жидкость, т. пл. 16 °С, т. кип. 163 °С. Ее метиловый сложный эфир является мономером термопластичного полимера — полиметилметакрилата (см. 42.1).

Олеиновая кислота (октадецен-9-овая кислота) $C_{17}H_{33}COOH$, или $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$ представляет собой бесцветную жидкость без запаха, т. пл. 14 °С, т. кип. 286 °С. Не растворяется в воде и в этаноле. Сложный эфир этой кислоты и глицерина является главной составной частью жирных масел и многих жиров (см. 32.6). Ее соли называются **олеатами.**

Линолевая кислота (октадекадиен-9,12-овая кислота) $C_{17}H_{31}COOH$, или $CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$, и **линоленовая кислота** (октадекатриен-9,12,15-овая кислота) $C_{17}H_{29}COOH$, или

$$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$$

наряду с другими кислотами, содержатся в льняном, ореховом и маковом маслах. Их смесь с сиккативами (вещества, ускоряющие отверждение масла при высыхании масляных красок, обычно — соли марганца, кобальта или свинца) называется олифой. Процесс высыхания олифы — радикально-цепная реакция автоокисления и полимеризации, который резко ускоряется под действием солнечного света.

Малеиновая кислота (*цис*-бутендиовая кислота) $HOOC{-}CH{=}CH{-}COOH$ является ненасыщенной ациклической дикарбоновой кислотой. *транс*-Изомер того же состава называется **фумаровой кислотой.**

Малеиновую кислоту получают двухстадийным способом. На первой стадии из бензола готовят малеиновый ангидрид, реакцию проводят при 450 °С и 0,3 МПа с участием V_2O_5 в качестве катализатора:

$$2C_6H_6 + 9O_2 \longrightarrow \begin{array}{l} HC{-}C{=}O \\ \;\|\quad\;\; \backslash \\ \;\|\qquad O \\ \;\|\quad\;\; / \\ HC{-}C{=}O \end{array} + 4CO_2 + 4H_2O$$

На второй стадии ангидрид переводят в кислоту путем гидролиза при температуре ниже 160 °С.

Малеиновую кислоту применяют для получения алкидных смол в лакокрасочной промышленности.

Гидроксикарбоновые кислоты

Гидроксикарбоновые кислоты — это органические соединения, в молекуле которых содержится две функциональные группы: гидроксильная и карбоксиль-

ная. Общий способ получения основан на реакции:

$$\underset{\text{бромзамещенная кислота}}{R{-}CHBr{-}COOH} + KOH \longrightarrow R{-}CH(OH){-}COOH + KBr$$

Вместо щелочи KOH лучше использовать влажный оксид серебра(I). Гидроксикарбоновые кислоты — твердые вещества, растворимые в воде.

Молочная кислота (2-гидроксипропановая кислота) $CH_3{-}CH(OH){-}COOH$ в безводном состоянии представляет собой твердое вещество, однако технический продукт — это обычно вязкая жидкость с кислым вкусом. Соли и сложные эфиры молочной кислоты называются **лактатами.**

Молочная кислота образуется при брожении молочного сахара, вызываемом молочнокислыми бактериями. Она получается также в процессе брожения силоса (зеленой массы из листьев свеклы и трав). Молочная кислота содержится в желудочном соке, а также в соленых огурцах. В работающих мышцах *D*-молочная кислота образуется при расщеплении гликогена (животного крахмала), являющегося энергетическим резервом организма.

Процесс получения молочной кислоты методом ферментативного брожения протекает по схеме:

$$\text{Крахмал} \xrightarrow{\text{ферменты}} \text{Мальтоза} \xrightarrow{35-45\,°C} \text{Глюкоза} \longrightarrow \text{Молочная кислота}$$

Молочная кислота применяется при дублении кожи и при крашении, а также для подкисления безалкогольных напитков.

Яблочная кислота (гидроксиянтарная кислота; 2-гидроксибутандиовая кислота) $HOOC{-}CH(OH){-}CH_2{-}COOH$ содержится в недозрелых яблоках, плодах крыжовника и рябины.

Винная кислота (дигидроксиянтарная кислота; 2,3-дигидроксибутандиовая кислота) $HOOC{-}CH(OH){-}CH(OH){-}COOH$ существует в трех изомерных формах:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} COOH \\ | \\ HO{-}C{-}H \\ | \\ H{-}C{-}OH \\ | \\ COOH \end{array} & \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H{-}C{-}OH \\ | \\ HO{-}C{-}H \\ | \\ COOH \end{array} & \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H{-}C{-}OH \\ | \\ H{-}C{-}OH \\ | \\ COOH \end{array} \\ D(-),\text{ или } R(-) & L(+),\text{ или } S(+) & \textit{мезо}\text{-форма} \end{array}$$

Эквимолярная смесь $D(-)$- и $L(+)$-изомеров (рацемат) называется **виноградной кислотой.** Оптически активный $L(+)$-изомер винной кислоты содержится во многих фруктах. Мезовинная кислота оптически неактивна. Винная кислота применяется при крашении, в светокопировании, для приготовления пекарских порошков (искусственные дрожжи), в производстве зеркал и при консервировании пищевых продуктов.

Соли и эфиры винной кислоты называются **тартратами.** Гидро-$L(+)$-тартрат калия $KOOC{-}CH(OH){-}CH(OH){-}COOH$ выпадает в виде осадка из вина при хранении («винный камень»). Тетрагидрат тартрата калия-натрия $KOOC{-}CH(OH){-}CH(OH){-}COONa$ (*сегнетова соль*) служит для приготовления реактива Фелинга (фелингова жидкость).

Лимонная кислота (2-гидроксипропантрикарбоновая-1,2,3 кислота)

$$\begin{array}{c} \quad\quad COOH \\ \quad\quad | \\ HOOC-CH_2-C(OH)-CH_2-COOH \end{array}$$

содержится в цитрусовых (апельсины, лимоны), землянике, смородине, бруснике, ананасах и других фруктах, а также в молоке и в крови. Ее соли и сложные эфиры называются **цитратами.** Лимонная кислота применяется для подкисления пищевых продуктов.

32.6. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Сложные эфиры — класс органических соединений, представляющих собой производные неорганических или органических кислот, в которых гидроксильная группа заменена на алкоксильную группу. Общая формула сложных эфиров $R-C{\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \backslash OR'}{}}}$. Основной реакцией получения сложных эфиров является взаимодействие кислот со спиртами — *реакция этерификации.* Образующаяся при этом вода удаляется из сферы реакции с помощью концентрированной серной кислоты или ионообменных смол.

С использованием спирта, меченного изотопом ^{18}O, было доказано, что при взаимодействии спиртов с кислородсодержащей кислотой от молекулы кислоты отрывается группа OH, а от молекулы спирта — атом H (которые объединяются в воду):

$$\underset{\text{спирт}}{R-\overset{18}{O}-}\boxed{H + HO}\underset{\text{кислота}}{-\overset{\displaystyle O \atop \displaystyle \|}{C}-R'} \rightleftarrows \underset{\text{сложный эфир}}{R-\overset{18}{O}-\overset{\displaystyle O \atop \displaystyle \|}{C}-R'} + H_2O$$

Иногда реакцию между спиртом и бескислородной неорганической кислотой также называют этерификацией. Однако в этом случае молекула кислоты теряет только атом водорода, а молекула спирта — группу OH, например:

$$\underset{\text{спирт}}{R-}\boxed{OH + H}\underset{\text{галогеноводород}}{-X} \rightleftarrows \underset{\text{алкилгалогенид}}{R-X} + H_2O$$

Такое объединение разных по механизму реакций с участием кислородсодержащих и бескислородных кислот нерационально, тем более, что алкилгалогениды, а также производные H_2S и H_2Se не относятся к классу сложных эфиров.

Реакции этерификации формально являются подобием реакций нейтрализации кислот основаниями; их можно отнести и к реакциям нуклеофильного замещения (см. 28.6). Реакции, обратные этерификации, называются *реакциями омыления.*

$$\text{Спирт} + \text{Кислота} \underset{\text{омыление}}{\overset{\text{этерификация}}{\rightleftarrows}} \text{Сложный эфир} + \text{Вода}$$

Сложные эфиры неорганических кислот

Алкилсульфаты — сложные эфиры серной кислоты. Молекула H_2SO_4 содержит две гидроксильные группы, соответственно серная кислота образует два ряда сложных эфиров — моноалкилсульфаты $ROSO_3H$ и диалкилсульфаты $(RO)_2SO_2$.

Общие способы получения алкилсульфатов основаны на следующих реакциях:

$$\underset{\text{спирт}}{RO{-}H} + \underset{\text{серная кислота}}{HO{-}SO_3H} \rightleftarrows RO{-}SO_3H + H_2O \quad (1)$$

$$\underset{\text{спирт}}{RO{-}H} + \underset{\text{хлорсульфоновая кислота}}{Cl{-}SO_3H} \rightleftarrows RO{-}SO_3H + HCl \quad (2)$$

$$\underset{\text{спирт}}{2RO{-}H} + \underset{\text{триоксид серы}}{SO_3} \longrightarrow (RO)_2SO_2 + H_2O \quad (3)$$

$$\underset{\text{простой эфир}}{R_2O} + \underset{\text{триоксид серы}}{SO_3} \longrightarrow (RO)_2SO_2 \quad (4)$$

К важнейшим представителям алкилсульфатов относятся диметилсульфат и диэтилсульфат.

Диметилсульфат $(CH_3O)_2SO_2$ широко применяется в органическом синтезе как метилирующий агент (введение группы CH_3). Работа с ним требует особой осторожности из-за его *высокой токсичности* (легко проникает в организм через кожу).

Диэтилсульфат $(C_2H_5O)SO_2$ применяется соответственно как этилирующий агент (введение группы C_2H_5).

Моноалкилсульфаты образуют соли, например додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25}{-}O{-}SO_3Na$, который наряду с натриевыми солями других высших алкилсерных кислот используется в моющих средствах. Следует обратить внимание на отличие моноалкилсульфатов $R{-}O{-}SO_3H$ от сульфокислот $R{-}SO_3H$ (см. 36.2), которые часто путают.

Алкилнитраты — сложные эфиры азотной кислоты. Они получаются по реакции:

$$\underset{\text{спирт}}{RO{-}H} + \underset{\text{азотная кислота}}{HO{-}NO_2} \rightleftarrows \underset{\text{алкилнитрат}}{RO{-}NO_2} + H_2O$$

Следует обратить внимание на отличие строения алкилнитратов от нитросоединений (см. 35.7):

$$\underset{\text{алкилнитрат}}{RO{-}NO_2} \qquad \underset{\text{нитроалкан}}{R{-}NO_2}$$

Наиболее широко применение из алкилнитратов имеет полный эфир глицерина — **глицеринтринитрат**

$$\begin{array}{l} CH_2-O-NO_2 \\ | \\ CH-O-NO_2 \\ | \\ CH_2-O-NO_2 \end{array}$$

неточно называемый нитроглицерином. При комнатной температуре глицеринтринитрат — жидкость, обладающая мощным взрывчатым действием; она входит в состав динамита (изобретатель — шведский инженер А. Нобель).

О **нитратах целлюлозы**, также являющихся сложными эфирами азотной кислоты, см. 36.3.

Алкилбораты — сложные эфиры борной кислоты H_3BO_3 [точнее, гидроксида бора $B(OH)_3$, см. 13.3]. Метил- и этилбораты — легколетучие и легковоспламеняющиеся вещества; в аналитической химии это их свойство часто используется для открытия соединений бора:

$$B\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} + \begin{array}{l} H-OC_2H_5 \\ H-OC_2H_5 \\ H-OC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \underset{\text{триэтилборат}}{B\begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}} + 3H_2O$$

Триэтилборат сгорает и окрашивает пламя в зеленый цвет.

Алкилфосфаты — сложные эфиры ортофосфорной кислоты H_3PO_4 и других кислот фосфора(V). Алкилфосфаты, такие как ДНК, РНК, фосфолипиды (в частности, лецитин, родственный жирам), фруктозо- и глюкозофосфаты, играют исключительно важную роль в жизнедеятельности организмов (с их участием протекает обмен веществ в организме, см. 40.2). Эфиры ортофосфорной кислоты имеют большое значение в производстве инсектицидов (см. 41.3) и боевых отравляющих веществ (табуна, зарина, зомана и др.).

Сложные эфиры карбоновых кислот

Эфиры органических кислот (*алкилкарбоксилаты*) получают следующим образом:

$$\underset{\text{карбоновая кислота}}{R-C\begin{cases} {=}O \\ OH \end{cases}} + \underset{\text{спирт}}{HO-R'} \rightleftharpoons \underset{\text{сложный эфир}}{R-C\begin{cases} {=}O \\ OR' \end{cases}} + H_2O$$

Простейшие по составу сложные эфиры карбоновых кислот представляют собой бесцветные низкокипящие легковоспламеняющиеся жидкости с фруктовым запахом; высшие сложные эфиры — воскообразные вещества, не имеющие запаха. Все сложные эфиры легче воды и мало в ней растворимы, но хорошо растворяются в органических растворителях и сами являются растворителями.

Низкомолекулярные сложные эфиры применяют как растворители и разбавители для лаков и красок, нитратов целлюлозы и им подобных веществ,

а также как носители фруктовых ароматов в изделиях пищевой промышленности.

Примеры сложных эфиров карбоновых кислот:

метилацетат CH_3COOCH_3

этилацетат $CH_3COOC_2H_5$

бутилацетат $CH_3COOC_4H_9$, служит для обесфеноливания сточных вод

изобутилацетат $CH_3COOCH_2CH(CH_3)_2$, имеет запах бананов

метилбутират $C_3H_7COOCH_3$, имеет запах яблок

этилбутират $C_3H_7COOC_2H_5$, имеет запах ананасов

изопентилбутират $C_3H_7COOC_5H_{11}$-*изо*, имеет запах груш

Сложные эфиры высших одноатомных спиртов с высшими одноосновными карбоновыми кислотами называются *восками*. Например, пчелиный воск представляет собой в основном эфир пальмитиновой кислоты и мирицилового спирта (мирицил — пальмитат, мирицин) $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$ и кашалотовый воск — эфир пальмитиновой кислоты и цетилового спирта (цетилпальмитат, спермацет) $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$. Монтановый воск — эфир монтановой кислоты $C_{27}H_{55}COOH$ — экстрагируется из высушенного угля; при пиролизе этот воск переходит в смесь высших парафинов. Технический монтановый воск содержит смолы и размягчается в интервале 80—90 °C.

Все **жиры** и **масла** — это сложные эфиры высших ациклических монокарбоновых кислот и глицерина. Они являются смешанными триглицеридами пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот. Чем больше содержание остатков олеиновой и других ненасыщенных кислот, тем ниже температура плавления жиров. Примером жиров является смешанный сложный эфир глицерина и кислот — пальмитиновой, стеариновой и олеиновой:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}O{-}CO(CH_2)_{14}CH_3 \\ | \\ CH{-}O{-}CO(CH_2)_{16}CH_3 \\ | \\ CH_2{-}OCO(CH_2)_7{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_7CH_3 \end{array}$$

Путем гидрогенизации, т. е. присоединения водорода по двойной связи остатка кислоты, масла превращают в твердые жиры.

33. АЦИКЛИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

33.1. АЛКИЛГАЛОГЕНИДЫ

Алкилгалогениды (галогеналканы) — производные насыщенных ациклических углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на атомы галогенов. В состав алкилгалогенидов входят атомы только углерода, водорода и галогенов; с возрастанием числа атомов углерода увеличивается число изомеров.

Ненасыщенным углеводородам ряда этилена соответствуют **алкенилгалогениды** (галогеналкены).

Получение. К общим способам получения алкилгалогенидов относятся следующие реакции.

1. Взаимодействие спиртов с галогеноводородами HX:

$$R{-}OH + H{-}X \rightleftarrows R{-}X + H_2O$$

Эту реакцию можно рассматривать как этерификацию (см. разд. 32.6). Реакционная способность галогеноводорода увеличивается от HCl к HI; алкилфториды таким способом получить нельзя.

2. Взаимодействие спиртов с тригалогенидами фосфора PX_3:

$$3R{-}OH + PX_3 \rightleftarrows 3R{-}X + H_3PO_3$$

3. Присоединение галогеноводородов к алкенам (см. 28.3).

4. Галогенирование алканов с помощью Cl_2 или Br_2 (см. 28.6). Следует иметь в виду, что иодирование алканов не протекает, а прямое фторирование — взрывоопасный процесс, поэтому в качестве поставщика фтора используют фториды металлов.

Синтезы с участием алкилгалогенидов. Связь углерод — галоген в молекулах алкилгалогенидов поляризована, причем поляризуемость возрастает от связи со F к связи с I. Благодаря этому атом галогена легко замещается различными нуклеофильными частицами, что используется для получения различных органических соединений из алкилгалогенидов.

1. Двухстадийное получение высших алканов (*синтез Вюрца*):

$$\underset{\text{алкилиодид}}{R{-}CH_2{-}I} + 2Na \rightleftarrows R{-}CH_2{-}Na + NaI \qquad (1)$$

$$R{-}CH_2{-}Na + I{-}CH_2{-}R \rightleftarrows \underset{\text{высший алкан}}{R{-}CH_2{-}CH_2{-}R} + NaI \qquad (2)$$

2. Получение спиртов:

$$\underset{\text{алкилхлорид}}{R{-}CH_2{-}Cl} + NaOH \rightleftarrows \underset{\text{спирт}}{R{-}CH_2{-}OH} + NaCl$$

Эту реакцию можно рассматривать как омыление, см. 32.6.

3. Магнийорганический синтез (*реакция Гриньяра*). Реакция Гриньяра основана на способности магния в присутствии безводных простых эфиров образовывать с алкилиодидами смешанное магнийорганическое соединение — *реактив Гриньяра*:

$$RI + Mg \xrightarrow[\text{эфир}]{\text{простой}} \underset{\text{алкилмагнийиодид}}{R{-}MgI}$$

Магнийорганические соединения RMgI присоединяются по кратным поляризованным связям углерод—гетероатом (например, кислород) таким образом, что углеводородный радикал R соединяется с атомом углерода, а остаток MgI — с гетероатомом:

$$\rangle C{=}O + RMgI \longrightarrow \rangle C(R){-}OMgI$$

Образующаяся связь O—MgI легко подвергается гидролитическому расщеплению:

$$\gt C(R)—OMgI \xrightarrow{H_2O} \gt C(R)—OH + MgI(OH)$$

П р и м е р ы синтезов с участием реактива Гриньяра:

а) получение первичных спиртов из формальдегида

$$H—C(=O)—H \xrightarrow{CH_3MgI} CH_3—CH_2—OMgI \xrightarrow[-MgI(OH)]{+H_2O} CH_3—CH_2—OH$$

б) получение вторичных спиртов из альдегидов

$$CH_3—C(=O)—H \xrightarrow{CH_3MgI} CH_3—CH(OMgI)—CH_3 \xrightarrow[-MgI(OH)]{+H_2O} CH_3—CH(OH)—CH_3$$

в) получение третичных спиртов из кетонов

$$CH_3—CO—CH_3 \xrightarrow{CH_3MgI} CH_3—C(CH_3)_2—OMgI \xrightarrow[-MgI(OH)]{+H_2O} CH_3—C(CH_3)_2—OH$$

г) получение кетонов из нитрилов

$$CH_3—C{\equiv}N \xrightarrow{CH_3MgI} CH_3—C(=NMgI)—CH_3 \xrightarrow[-NH_3,\ MgI(OH)]{+H_2O} CH_3—C(=O)—CH_3$$

д) получение карбоновых кислот из диоксида углерода при кислотном гидролизе

$$O=C=O \xrightarrow{CH_3MgI} CH_3—C(=O)—OMgI \xrightarrow[-MgICl]{+HCl} CH_3—C(=O)—OH$$

Важнейшие представители. Алкилгалогениды — реакционноспособные вещества, и многие из них применяются в промышленном органическом синтезе.

Метилхлорид (монохлорметан) CH_3Cl — газ, т. кип. —23,8 °C; используется как хладоагент в холодильных машинах, метилирующий агент в органических синтезах (м е т и л и р о в а н и е — введение группы CH_3 в органическую молекулу), сырье в получении силиконов (см. 41.2).

Дихлорметан (метиленхлорид) CH_2Cl_2 — жидкость, т. кип. 39,9 °C; используется как растворитель для ацетилцеллюлозы, жиров, масел и смол.

Хлороформ (трихлорметан) $CHCl_3$ — бесцветная жидкость со сладковатым запахом, т. кип. 61,2 °C. При стоянии на солнечном свету в присутствии воздуха образует фосген CCl_2O — *очень ядовитый газ.* Используется как растворитель для жиров и смол, а также как сырье в производстве пластмасс.

Тетрахлорид углерода (тетрахлорметан) CCl_4 — жидкость, т. кип. 76,7 °C; используется как негорючий растворитель жиров и масел (например,

входит в состав пятновыводителей) и как огнегасящее средство. Как и хлороформ, может образовывать при хранении ядовитый фосген, поэтому в огнетушителях автомобилей используют **хлорбромметан** CH_2BrCl.

Иодоформ (трииодметан) CHI_3 — ярко-желтое твердое вещество с резким запахом, обладающее антисептическими свойствами.

Этилхлорид (монохлорэтан) CH_3CH_2Cl — газ, т. кип. 12,3 °С; используется как анестезирующее средство в стоматологии.

Винилхлорид (монохлорэтен) $CH_2{=}CHCl$ в обычных условиях представляет собой газ, т. кип. —13,8 °С; используется как мономер в синтезе поливинилхлорида (см. 42.1).

Трихлорэтилен (трихлорэтен) $CHCl{=}CCl_2$ представляет собой жидкость, т. кип. 87,2 °С; используется как негорючий растворитель и экстрагент жиров, масел и смол.

Фтор- и **фторхлорпроизводные метана и этана** имеют низкие температуры кипения, химически устойчивы, неядовиты. Используются как хладоагенты в бытовых холодильниках и кондиционерах, а также в качестве газа-носителя в аэрозольных баллонах.

Тетрафторэтилен (тетрафторэтен) $CF_2{=}CF_2$ представляет собой газ, т. кип. —40,8 °С; используется как мономер в производстве политетрафторэтилена (см. 42.1).

Трифтормонохлорэтилен (трифтормонохлорэтен) $CF_2{=}CClF$ легко полимеризуется и образует термопластичный полимер.

Фторпроизводные алканов и алкенов называются также **фторуглеродами**.

33.2. АЦИЛГАЛОГЕНИДЫ

Ацилгалогениды — галогенангидриды карбоновых кислот, содержащие функциональную группу —C(O)X, где X — галоген. Эта группа образуется при замене группировки —OH в карбоксильной группе —COOH на атом галогена:

$$R{-}C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle OH}{\lessgtr}}} \qquad R{-}C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle X}{\lessgtr}}}$$

карбоновая кислота — ацилгалогенид

Примеры ацилгалогенидов:

$$H{-}C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle Cl}{\lessgtr}}} \qquad CH_3{-}C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle Cl}{\lessgtr}}} \qquad CH_3{-}(CH_2)_4{-}C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle Cl}{\lessgtr}}}$$

формилхлорид — ацетилхлорид — гексаноилхлорид

Галогенангидриды насыщенных ациклических карбоновых кислот имеют общую формулу $C_nH_{2n+1}C(O)X$. Они применяются в органических синтезах для введения *ацильной группы* R—CO— в органические молекулы (ацилирование). Важнейшим представителем этого класса соединений является галогенангидрид уксусной кислоты — ацетилхлорид.

Ацетилхлорид CH_3COCl — жидкость, т. кип. 52 °С. Получается взаимодействием ледяной уксусной кислоты с тионилхлоридом SCl_2O, сульфурилхлоридом SCl_2O_2 или с галогенидами фосфора (PCl_3, PCl_5), например:

$$3CH_3{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} + PCl_3 \longrightarrow 3CH_3{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{smallmatrix} + H_3PO_3$$

Используется в качестве ацетилирующего агента в производстве красителей и лекарственных веществ.

34. АЦИКЛИЧЕСКИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

34.1. АМИНЫ

Амины — класс органических соединений, представляющих собой продукты замещения атомов водорода в молекуле аммиака на углеводородные радикалы.

По числу замещенных атомов водорода различают

первичные амины	*вторичные амины*	*третичные амины*
$R{-}NH_2$	$R{-}NH{-}R'$	$R{-}\underset{\mid \atop R'}{N}{-}R''$

которые содержат соответственно функциональные группы $-NH_2$, $>NH$ и $-\!\!>N$. Из этих групп только функциональная группа $-NH_2$ называется *аминогруппой* *. По числу групп NH_2 первичные амины делят на моноамины, диамины, триамины и т. д.

Электронные формулы аминов:

$$R:\overset{\bullet\bullet}{\underset{\bullet\bullet \atop H}{N}}:H \qquad R:\overset{\bullet\bullet}{\underset{\bullet\bullet \atop H}{N}}:R' \qquad R:\overset{\bullet\bullet}{\underset{\bullet\bullet \atop R''}{N}}:R'$$

Как и в аммиаке, в аминах атом азота имеет неподеленную пару электронов и, следовательно, может присоединять катион водорода (протон), проявляя свойства оснований:

$$\underset{\text{метиламин}}{CH_3{-}NH_2} + H{-}OH \rightleftarrows \underset{\text{катион метиламмония}}{CH_3{-}NH_3^+} + OH^-$$

$$CH_3{-}NH_2 + HCl \longrightarrow \underset{\text{хлорид метиламмония}}{CH_3{-}\overset{+}{N}H_3Cl^-}$$

---

* Следует обратить внимание на отличие вторичных аминов $R{-}NH{-}R'$ с двумя одинарными связями $C{-}N$ от **иминов** — соединений состава $RR'C{=}NH$, содержащих **иминогруппу** $=NH$ и двойную связь $C{=}N$ (функциональную группу $-NH-$ вторичных аминов называть иминогруппой нельзя). — *Прим. ред.*

По второй реакции, протекающей в безводных условиях, образуются соли алкиламмония.

Третичные амины присоединяют алкилгалогениды с образованием солей тетраалкиламмония:

$$R_3N + R{-}I \longrightarrow (R_4N)I$$

Например, типичной такой солью является иодид тетраэтиламмония $[(C_2H_5)_4N]I$. Получены и гидроксиды тетраалкиламмония, проявляющие в водном растворе свойства щелочей, например $[(CH_3)_4N]OH$ — гидроксид тетраметиламмония.

К важнейшим аминам и их производным можно отнести следующие соединения.

Диметиламин $(CH_3)_2NH$ используется для получения диметилформамида (см. 34.3).

Триметиламин $(CH_3)_3N$ — при комнатной температуре газ с очень неприятным запахом; присутствием триметиламина объясняется запах морской рыбы и селедочного рассола. Применяют в синтезе бактерицидных препаратов и кормовых добавок.

Гексаметилендиамин (гександиамин-1,6) $NH_2{-}(CH_2)_6{-}NH_2$ служит сырьем для синтеза полиамида (см. 42.1).

Холин, или гидроксид (2-гидроксиэтил)триметиламмония $[(CH_3)_3N{-}CH_2CH_2OH]^+OH^-$ входит в состав лецитинов — жироподобных веществ, содержащихся в тканях животных и растений. Холин (в виде хлорида) применяют как добавку в корма животных и в удобрения (уменьшает полегаемость стеблей).

34.2. АМИНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Аминокарбоновые кислоты, или аминокислоты, — класс органических соединений, содержащих одновременно две функциональные группы: аминогруппу $-NH_2$ и карбоксильную группу $-COOH$.

Аминокарбоновые кислоты обладают амфотерными свойствами из-за наличия основных аминогрупп и кислотных карбоксильных групп. При взаимодействии с кислотами и щелочами образуют соли:

$$H_2N{-}\underset{}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}H{-}COOH + HCl \longrightarrow Cl^-\,{}^+NH_3{-}\overset{R}{\overset{|}{C}}H{-}COOH$$

2-аминокислота
(α-аминокислота)

$$H_2N{-}\overset{R}{\overset{|}{C}}H{-}COOH + NaOH \longrightarrow H_2N{-}\overset{R}{\overset{|}{C}}H{-}COONa + H_2O$$

В кристаллах и в водном растворе аминокислоты существуют в виде биполярных ионов (*внутренних солей*) за счет перехода протона от карбоксильной группы к аминогруппе:

$$H_3\overset{+}{N}{-}\overset{R}{\overset{|}{C}}H{-}COO^-$$

Все 2-аминокислоты (α-аминокислоты), кроме 2-аминоэтановой кислоты, обладают оптической активностью, поскольку содержат асимметрический атом углерода (вокруг которого располагаются четыре разных заместителя: R, H, COOH и NH_2).

При конденсации двух молекул аминокислот с отщеплением гидроксила OH от карбоксильной группы одной молекулы и атома H аминогруппы другой молекулы (OH и H объединяются в H_2O) происходит образование *пептидной связи* C—N, входящей в состав пептидной группы —CO—NH— (см. 40.1). При конденсации двух, трех и нескольких молекул аминокислот получаются дипептиды, трипептиды и т. д. Все белковые вещества содержат такие полипептидные цепи.

Примеры простейших аминокарбоновых кислот (см. также 40.1):

аминоэтановая кислота (*глицин*) $NH_2—CH_2—COOH$;

2-аминопропановая кислота (α-аланин) $CH_3—CH(NH_2)—COOH$;

3-аминопропановая кислота (β-*аланин*) $CH_2(NH_2)—CH_2—COOH$;

2-амино-4-метилпентановая кислота (*лейцин*)
$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH(NH_2)—COOH$;

2-амино-3-метилпентановая кислота (*изолейцин*)
$CH_3—CH_2—CH(CH_3)—CH(NH_2)—COOH$.

Глицин — основа клеев и почти всех белковых веществ. С помощью глицина построена ячейка аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ), которая является источником энергии многих химических реакций, идущих в живых клетках. α-Аланин — основа всех белков; β-аланин входит в состав пантотеновой кислоты (витамина B_3). Лейцин — составная часть казеинов, он и изолейцин при спиртовом брожении переходят в пентиловый спирт — главный компонент сивушных масел.

34.3. АМИДЫ

Амиды — класс органических соединений, имеющих функциональную группу $—C(=O)NH_2$. Их можно рассматривать как производные кислот, в которых в карбоксильной группе —COOH гидроксил OH замещен на аминогруппу NH_2. Общая формула амидов кислот $R—CONH_2$.

Амиды карбоновых кислот получают одним из следующих способов:

1) взаимодействие ацилгалогенидов с аммиаком

$$R—C(=O)X + 2NH_3 \longrightarrow R—C(=O)NH_2 + NH_4X$$

2) взаимодействие карбоновых кислот с карбамидом (мочевиной, см. 14.3):

$$R—C(=O)OH + O{=}C(NH_2)_2 \longrightarrow R—C(=O)NH_2 + CO_2 + NH_3$$

Промышленно важным амидом является **N,N-диметилформамид**

$$H{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}N(CH_3)_2, \quad \text{т. кип. } 153\,°C$$

Он широко применяется в качестве растворителя полиакрилонитрила при получении полиакрилонитрильных волокон и как жидкий экстрагент для ацетилена и диеновых углеводородов из пиролизного газа.

34.4. УРЕИДЫ

Уреиды — это N-ацилпроизводные карбамида (мочевины), общая формула $R{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH_2$. При образовании уреида в функциональной группе карбоновой кислоты гидроксил OH заменяется на остаток карбамида $-NH{-}CO{-}NH_2$:

$$\underset{\text{карбоновая кислота}}{R{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}} + \underset{\text{карбамид}}{\begin{matrix}H_2N\searrow\\ H_2N\nearrow\end{matrix}C{=}O} \longrightarrow R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}NH{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}NH_2 + H_2O$$

Уреиды — кристаллические вещества; некоторые из них используются как витамины и лекарственные средства.

Особое значение имеют циклические уреиды двухосновных кислот. Из них наиболее важна **барбитуровая кислота** (малонилмочевина),

$$\begin{matrix} & HN{-}CO & \\ OC & & CH_2 \\ & HN{-}CO & \end{matrix}$$

Ее диалкилпроизводные, в частности диэтил-, фенилэтил-, циклогексилэтилпроизводные и другие, являются эффективными снотворными препаратами (*барбитураты*).

34.5. УРЕТАНЫ

Уретаны (карбаматы) — это сложные эфиры не существующей в свободном виде карбаминовой кислоты NH_2COOH, общая формула $O{=}C\begin{matrix}\nearrow NH_2\\ \searrow OR\end{matrix}$. Уретаны получают взаимодействием аммиака со сложными эфирами хлоругольной кислоты в водном растворе:

$$O{=}C\begin{matrix}\nearrow Cl\\ \searrow OR\end{matrix} + NH_3 \longrightarrow O{=}C\begin{matrix}\nearrow NH_2\\ \searrow OR\end{matrix} + HCl$$

Уретаны — бесцветные кристаллические вещества. Многие уретаны применяют в медицине (транквилизаторы, снотворные средства). Они являются мономерами полиуретанов (см. 42.1).

34.6. НИТРИЛЫ И ИЗОНИТРИЛЫ

Нитрилы, или цианиды, и **изонитрилы** *, или изоцианиды — органические соединения, содержащие функциональные группы $—C\equiv N$ и $—N=C$.

В *алканнитрилах*, или алкилцианидах, $R—C\equiv N$ цианидная и изоцианидная группы связаны с алкильным радикалом. Соответственно существуют *алканизонитрилы*, или алкилизоцианиды, $R—N=C$.

Нитрилы могут быть получены присоединением циановодорода к алкенам, например:

$$\underset{\text{этилен}}{CH_2{=}CH_2} + HCN \longrightarrow \underset{\text{пропаннитрил}}{CH_3—CH_2—CN}$$

В качестве побочного продукта в таких реакциях образуются изонитрилы, в частности для указанной реакции пропанизонитрил $CH_3—CH_2—NC$.

Нитрилы гидролизуются в водной среде до карбоновых кислот, углеводородные радикалы которых содержат на один атом C больше, чем радикал исходного нитрила, параллельно образуется аммиак и в итоге получаются аммониевые соли карбоновых кислот, например:

$$\underset{\text{пропаннитрил}}{CH_3—CH_2—CN} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{пропионат аммония}}{CH_3—CH_2—COONH_4}$$

Практически важное значение имеет **акрилонитрил** $CH_2{=}CH—CN$, представляющий собой нитрил ненасыщенной акриловой кислоты. Он служит сырьем для производства полиакрилонитрильного волокна (см. 42.3).

34.7. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Нитросоединения — органические вещества, содержащие в качестве функциональной группы нитрогруппу $—NO_2$, общая формула $R—NO_2$. В *нитроалканах* радикалом R является алкил.

Не следует путать нитросоединения со сложными эфирами азотной и азотистой кислот. В сложных эфирах азот связан с углеродом через кислород, а в нитросоединениях имеется непосредственная связь азот—углерод:

$$\underset{\text{нитроалкан}}{R—NO_2} \qquad \underset{\text{алкилнитрат}}{R—O—NO_2} \qquad \underset{\text{алкилнитрит}}{R—O—NO}$$

Нитроалканы изомерны алкилнитритам.

Промышленный способ получения нитроалканов основан на взаимодействии алканов с азотной кислотой (*реакция нитрования*):

$$R—H + HO—NO_2 \longrightarrow R—NO_2 + H_2O$$

Лабораторным способом получения служит реакция обмена между алкилгалогенидами RX (где X — бром или иод) и нитритами:

$$R—X + NaNO_2 \longrightarrow R—NO_2 + NaX$$

---

* Название изонитрил не рекомендовано правилами ИЮПАК, так же как и синоним карбиламины. — *Прим. ред.*

Низшие нитроалканы, в частности **1-нитропропан** $CH_3CH_2CH_2NO_2$ (т. кип. 120,2 °C), являются хорошими растворителями для некоторых пластмасс, например виниловых смол, полиакрилонитрила, полистирола, целлюлозных волокон, эпоксидных и полиэфирных лаков. **Тетранитрометан** $C(NO_2)_4$— жидкость с резким запахом, т. кип. 125,7 °C; используется как окислитель ракетного топлива, а также как мягкий нитрующий агент в лабораторных синтезах.

35. АЦИКЛИЧЕСКИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

35.1. ТИОЛЫ

Тиолы — это сернистые аналоги спиртов (тиоспирты). Общая формула R—SH, в *алкантиолах* R — алкильный радикал. Ранее применяемое, но сейчас не рекомендуемое название этого типа соединений — *меркаптаны*.

Низшие тиоспирты, например этантиол $CH_3—CH_2—SH$, представляют собой легколетучие жидкости с очень сильным неприятным запахом *. Используются в качестве сырья при синтезах пестицидов, стабилизаторов полимеров и лекарственных средств.

35.2. СУЛЬФОКИСЛОТЫ

Сульфокислоты, или сульфоновые кислоты,— органические соединения, содержащие функциональную группу $—SO_2OH$ (или, сокращенно, $—SO_3H$), связанную через серу с углеводородным радикалом. Общая формула сульфокислот $R—SO_2OH$, если R — алкильный радикал, то соединения называются *алкансульфокислотами*, или *алкансульфоновыми кислотами*, например:

$$CH_3—CH_2—S(=O)(=O)—OH$$

этансульфокислота, или этансульфоновая кислота

Сульфокислоты не следует путать со сложными эфирами — алкилсульфатами (см. 32.6) и алкилсульфитами. В сульфокислотах имеется непосредственная связь углерод—сера, а в сложных эфирах атомы углерода и серы разделены атомом кислорода:

$R—SO_2OH$	$R—O—SO_2OH$	$R—OSOOH$
сульфокислота	алкилсульфат	алкилсульфит

Сульфокислоты являются сильными кислотами (подобно серной кислоте), их соли называются **сульфонатами.** Важное практическое значение имеют соли щелочных металлов, например алкансульфонаты натрия, которые при-

---

* Этот запах обнаруживается (органолептически), если даже содержание тиола в воздухе весьма мало (1 $см^3$ на 40—80 $м^3$ воздуха), поэтому тиолы примешивают в качестве одорантов к бытовому газу (который сам запахом не обладает), чтобы облегчить обнаружение утечки газа из трубопроводов.— *Прим. ред.*

меняют для изготовления моющих средств (они образуют сильную пену даже в жесткой воде).

Основные способы получения сульфокислот и их солей.

1. Сульфоокисление алканов под действием УФ-облучения (фотохимическое сульфоокисление) или в присутствии озона:

$$2R—H + 2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2R—SO_2OH$$

2. Сульфохлорирование алканов под действием УФ-облучения с последующим гидролизом сульфохлоридов:

$$R—H + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow R—SO_2—Cl + HCl$$

алкансульфохлорид

$$R—SO_2Cl + 2NaOH \longrightarrow R—SO_2ONa + H_2O$$

алкансульфонат натрия

Сульфокислоты применяют во многих органических синтезах (получение красителей, лекарственных средств и др.). Техническая жидкая смесь метан-, этан- и пропансульфокислот является хорошим растворителем и одновременно катализатором для реакций нитрования и ацилирования.

36. УГЛЕВОДЫ

Углеводы — широкий класс органических соединений, которые состоят из углерода, водорода и кислорода. В большинстве углеводов атомное соотношение водорода и кислорода одинаково с их отношением в воде, равным 2 : 1 (этим и объясняется происхождение названия «углеводы»); общая формула таких углеводов $C_mH_{2n}O_n$. Исключение представляют *дезоксисахара*, которые имеют другой состав, например дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$, рамноза и фукоза $C_6H_{12}O_5$.

С точки зрения строения все углеводы можно рассматривать как многократно гидроксилированные альдегиды и кетоны, или как многоатомные альдегидо- и кетоспирты.

По числу углеводных остатков все углеводы классифицируют на:

моносахариды — углеводы, молекулы которых не могут быть разложены на более простые молекулы углеводов;

олигосахариды — углеводы, содержащие от двух до десяти одинаковых или различных моносахаридных остатков. По числу таких остатков различают *дисахариды*, *трисахариды*, *тетрасахариды* и т. д.;

полисахариды — углеводы, содержащие более десяти (до тысячи и выше) одинаковых или различных моносахаридных остатков.

Все олиго- и полисахариды подвергаются гидролизу с расщеплением на моносахаридные остатки, которые в результате присоединения воды образуют молекулы моносахаридов, например при кипячении в разбавленных кислых растворах. Образование олиго- и полисахаридов из моносахаридов по реакции конденсации протекает с выделением воды.

36.1. МОНОСАХАРИДЫ

Строение

Моносахариды по виду функциональной группы (отличной от гидроксила OH) делятся на **альдозы** (содержат альдегидную группу) и **кетозы** (содержат карбонильную группу). Все альдозы дают характерные реакции на альдегиды (см. 32.3).

По числу атомов кислорода в молекуле (обычно оно равно числу атомов углерода) среди моносахаридов различают *триозы* (C_3O_3), *тетрозы* (C_4O_4), *пентозы* (C_5O_5), *гексозы* (C_6O_6), *гептозы* (C_7O_7) и т. д. К этим названиям при построении названий моносахаридов присоединяют функциональную приставку (альдо- или кето-), например:

альдотриоза

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

альдотетроза

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

альдопентоза

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

кетопентоза

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ C{=}O \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

альдогексоза

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

кетогексоза

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ C{=}O \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Все моносахариды оптически активны, поскольку в их молекулах имеется асимметрический атом C (т. е. отсутствуют плоскость и центр симметрии молекулы, см. 28.2). В зависимости от того, где расположена группа —OH у предпоследнего атома C в углеродной цепи, изомерные углеводы будут *D*- и *L*-соединениями:

$$\begin{array}{c} | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

D-изомер   *L*-изомер

Моносахариды существуют в открытой (ациклической) и закрытой (циклической) таутомерных формах. Поэтому структурные формулы сахаридов изображают двояко:

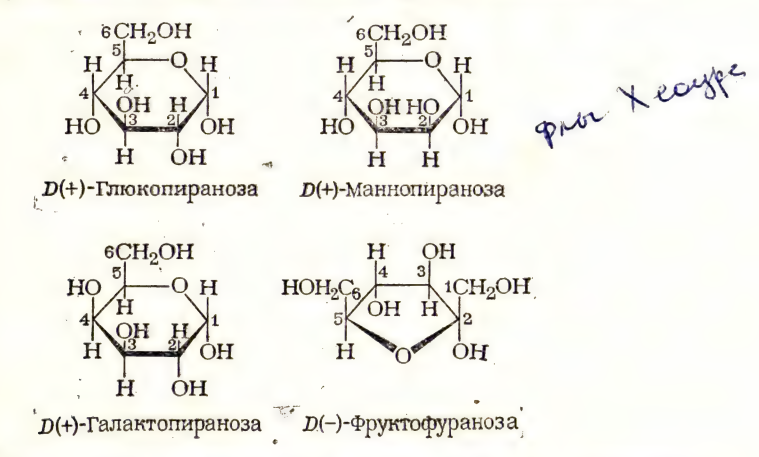
ациклические формулы — циклические формулы

```
     CHO            CH2OH           |‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾|        |‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾|
     |              |             H—C—OH       |    HOH2C—C—OH              |
  H—C—OH            C=O           |            |          |                 |
     |              |             H—C—OH       O       HO—C—H               O
 HO—C—H          HO—C—H           |            |          |                 |
     |              |            HO—C—H        |       HO—C—H               |
  H—C—OH          H—C—OH          |            |          |                 |
     |              |             H—C—OH       |        H—C—CH2OH           |
  H—C—OH          H—C—OH          |            |          |_________________|
     |              |             H—C——————————|
     CH2OH          CH2OH         |
                                  CH2OH
  альдоза          кетоза        альдоза                 кетоза
```

Цепные формулы моносахаридов, несмотря на их большую наглядность, не полностью отражают свойства углеводов, например не раскрывают возможность присоединения $NaHSO_3$ или NH_3, что типично для альдегидов и кетонов. Немецкий химик Б. Толленс (1883 г.) предложил трактовку реакционной способности углеводов, согласно которой между альдегидной (кетонной) группой и одним из гидроксилов внутри молекулы сахарида протекает взаимодействие с образованием цикла (циклические формулы см. выше). Наибольшей устойчивостью обладают пяти- и шестичленные циклы.

В дальнейшем было установлено, что атомы Н и группы ОН располагаются определенным образом над и под плоскостью цикла * из атомов углерода и атома кислорода. Более наглядно пространственное строение моносахаридов передает написание формул в виде пяти- или шестичленных колец. Углеводы с шестичленными циклами называются *пиранозами*, а углеводы с пятичленными циклами — *фуранозами* (от наименования соответствующих гетероциклических систем — пиран и фуран, см. 39.1).

Примеры циклических пространственных формул моносахаридов:



D(+)-Глюкопираноза *D*(+)-Маннопираноза

D(+)-Галактопираноза *D*(−)-Фруктофураноза

* Пятичленные циклы действительно плоские, тогда как шестичленные циклы могут обладать конформациями типа «кресло» и «ванна», причем первая конформация более устойчива. — *Прим. ред.*

Расположение группы OH выше или ниже плоскости цикла у атома C в положении (1) влияет на физические свойства изомеров (растворимость, температура плавления, оптическое вращение). Так, α-глюкоза (точнее, α-*D*-глюкоза) вращает плоскость поляризованного света на +111,2°, а β-глюкоза (β-*D*-глюкоза) — на +17,5°:

—O, H; 1; OH — α-Глюкоза	—O, OH; 1; H — β-Глюкоза

Следует обратить внимание на то, что α- и β-глюкозы — это не оптические антиподы, а *диастереоизомеры*, т. е. пространственные изомеры, отличающиеся конфигурационным окружением хирального атома углерода (в данном случае — пространственным расположением группы OH и атома H).

Наиболее важными моносахаридами являются пентозы и гексозы.

Пентозы

Моносахариды с пятью атомами углерода и пятью атомами кислорода не встречаются в природе в свободном виде, но являются важными составными частями олиго- и полисахаридов, содержащихся, например, в древесине. В форме протеидов (белковых соединений) пентозы находятся в коже и слюнных железах животных. Пентозы под действием дрожжей не сбраживаются в спирт.

Примеры известных альдопентоз:

C(H)=O	C(H)=O	C(H)=O	C(H)=O
H—C—OH	HO—C—H	H—C—OH	H—C—OH
HO—C—H	H—C—OH	HO—C—H	H—C—OH
HO—C—H	H—C—OH	H—C—OH	H—C—OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
L (+)-арабиноза	*D* (—)-арабиноза	*D* (+)-ксилоза	*D* (—)-рибоза

***L*-Арабиноза** входит в состав вишневого клея и свеклы, а ***D*-арабиноза** является компонентом сока алоэ. ***D*-Ксилоза** может быть выделена из отрубей, древесины, соломы, шелухи подсолнечниковых семечек; ***D*-рибоза** входит в состав природных нуклеиновых кислот.

Гексозы

Моносахариды с шестью атомами углерода, несущими атомы кислорода, встречаются в природе в свободном виде и входят в состав природных олиго- и полисахаридов. Кроме того, они образуют *гликозиды* — продукты конденсации со спиртами, тиолами и аминами; такие продукты содержатся в белках,

П р и м е р ы распространенных альдо- и кетогексоз:

CHO	CHO	CHO	CH_2OH
H—C—OH	HO—C—H	H—C—OH	C=O
HO—C—H	HO—C—H	HO—C—H	HO—C—H
H—C—OH	H—C—OH	HO—C—H	H—C—OH
H—C—OH	H—C—OH	H—C—OH	H—C—OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
D (+)-глюкоза	*D* (+)-манноза	*D* (+)-галактоза	*D* (—)-фруктоза

***D*-Глюкоза** (виноградный сахар, декстроза) — наиболее известная из альдогексоз. В свободном виде этот моносахарид содержится во многих сладких фруктах (виноград и др.) и в меде, а также в крови животных и человека; в связанном виде глюкоза имеется в сахарозе, мальтозе, лактозе, целлюлозе, крахмале и других ди- и полисахаридах. Представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и легко образующее пересыщенный раствор. *D*-Глюкоза — главный источник энергии для большинства живых организмов.

***D*-Манноза** содержится в скорлупе некоторых орехов и в кожуре апельсинов, является структурным фрагментом определенных полисахаридов — маннанов.

***D*-Галактоза** в связанном виде находится в молочном сахаре (лактозе), гидролизом которого ее можно получить.

***D*-Фруктоза** (плодовый, или фруктовый, сахар, левулоза) является кетогексозой. В свободном виде она содержится во многих спелых фруктах и в меде, а в связанном виде — в дисахаридах и полисахаридах, например соответственно в сахарозе (см. 36.2), и инулине. Инулин $(C_6H_{10}O_5)_n$ включает только остатки фруктозы, обладает крахмалоподобными свойствами и содержится в клубнях георгина и цикория, а также в некоторых водорослях. Инулин используется для получения фруктозы.

D-Фруктоза представляет собой белые кристаллы, очень сладкие на вкус (в 1,5 раза слаще сахарозы). Фруктоза проявляет восстановительные свойства по отношению к фелинговой жидкости, хотя содержит только кетонную функциональную группу, это объясняется протеканием кето-енольной таутомерии (см. 28.2).

36.2. ДИСАХАРИДЫ

Дисахариды (простейшие олигосахариды) образуются при конденсации двух молекул моносахаридов с отщеплением воды, например:

$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$

Связывание обеих молекул моносахаридов протекает через группу OH одной молекулы у атома углерода в положении (1), называемую *гликозид-*

ной группой OH, и карбонильной группой или одной из спиртовых гидроксильных групп другой молекулы. В первом случае образуются такие дисахариды, как тростниковый сахар, лишенные восстановительных свойств (*невосстанавливающие дисахариды*), а во втором случае — такие дисахариды, как молочный сахар, проявляющие восстановительные свойства по отношению к фелинговой жидкости и др. (*восстанавливающие дисахариды*). Таким образом, все дисахариды содержат кислородную гликозидную связь и поэтому также относятся к гликозидам, хотя в их образовании участвуют только молекулы моносахаридов (большинство гликозидов — это продукты конденсации сахаридов со спиртами, фенолами, тиолами и аминами).

Наиболее известными представителями дисахаридов являются сахароза, лактоза и мальтоза.

Сахароза (тростниковый сахар, свекловичный сахар, обыкновенный сахар) содержит остатки α-*D*-глюкозы и β-*D*-фруктозы:

Сахароза

Остаток глюкопиранозы — Остаток фруктофуранозы

Сахароза — невосстанавливающий дисахарид, поскольку в образовании ее гликозидной связи участвует карбонильная группа фруктозы. При гидролитическом расщеплении гликозидной связи под действием кислотной среды или ферментов (процесс *инверсия*) сахароза превращается в моносахариды, обладающие восстановительными свойствами:

$$\text{Сахароза} \xrightarrow{\text{инверсия}} D\text{-Глюкоза} + D\text{-Фруктоза}$$

Получающаяся смесь называется *инвертным сахаром*, он содержится в натуральном и искусственном меде. При 190—200 °C сахароза превращается в бурую массу (карамель) с выделением воды.

Лактоза (молочный сахар) включает остатки β-*D*-галактозы и β-*D*-глюкозы:

Лактоза

Остаток галактопиранозы — Остаток глюкопиранозы

В положении (1) остатка *D*-глюкозы имеется свободная гликозидная группа ОН, поэтому лактоза может переходить в альдегидную форму:

Следовательно, лактоза, как и всякий другой альдегид, способна восстанавливать фелингову жидкость, т. е. она является восстанавливающим дисахаридом. Поэтому же атом С в положении (1) остатка глюкозы в молочном сахаре не присоединяет других молекул моносахаридов.

Лактоза значительно (в 4—5 раз) менее сладкая, чем сахароза. В коровьем молоке содержится 4—5 % лактозы, а в женском молоке — 5,5—7,5 %. При скисании молока весь молочный сахар под действием бактерий переходит в молочную кислоту.

Мальтоза (солодовый сахар) представляет собой соединение двух остатков α-*D*-глюкозы:

Мальтоза

Мальтоза получается при неполном ферментативном гидролизе крахмала, содержащегося в солоде, т. е. в проросших ячменных зернах. Как и лактоза, мальтоза восстанавливает фелингову жидкость.

36.3. ПОЛИСАХАРИДЫ

К важнейшим полисахаридам относятся крахмал, гликоген и целлюлоза, состоящие из остатков глюкозы, инулин, состоящий из остатков фруктозы (см. 36.1), и гемицеллюлозы, включающие остатки различных моносахаридов.

Крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$ — белый аморфный продукт конденсации α-*D*-глюкозы. Он представляет собой не однородное вещество, а смесь, состоящую из амилопектина (80 %) и амилозы (20 %).

Амилопектин — это полисахарид, имеющий многократно разветвленные цепи глюкозных остатков; степень полимеризации составляет 1000—6000. Он не растворим в воде, но сильно набухает в ней. *Амилоза* состоит из неразветвленных (линейных) цепей глюкозных остатков; степень полимеризации находится в пределах 100—1400. Амилоза растворима в воде, но образующиеся растворы нестойки, и через непродолжительное время амилоза выпадает в виде кристаллического осадка.

При нагревании с разбавленными кислотами или под действием ферментов (диастаз) огромные молекулы крахмала расщепляются сначала на более мелкие молекулы того же состава (декстрин, $x < n$), затем деполимеризация

проходит через стадию образования мальтозы и заканчивается получением глюкозы:

$$\underset{(C_6H_{10}O_5)_n}{\text{Крахмал}} \longrightarrow \underset{(C_6H_{10}O_5)_x}{\text{Декстрин}} \longrightarrow \underset{C_{12}H_{22}O_{11}}{\text{Мальтоза}} \longrightarrow \underset{C_6H_{12}O_6}{\text{Глюкоза}}$$

Крахмал образуется в зеленых растениях при фотосинтезе из диоксида углерода и воды через промежуточную стадию синтеза глюкозы

$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

с последующей ассимиляцией в растениях. Крахмал служит резервным углеводом растений, откуда они могут пополнять расходуемую на их рост глюкозу. В промышленности крахмал получают из картофеля, пшеницы, кукурузы и риса. Декстрин в виде желтовато-белого порошка используют для приготовления клея, а крахмал — для изготовления бумаги, текстильных изделий, лекарственных средств и т. п.

Гликоген (животный крахмал) имеет тот же состав, что и крахмал растений; по строению подобен амилопектину (25 000—90 000 глюкозных остатков). Гидролизуется аналогично крахмалу. Гликоген выполняет ту же функцию в живых организмах, что крахмал в растениях. Все жизненные процессы сопровождаются и энергетически обеспечиваются биологическим расщеплением этого полисахарида, приводящим к образованию $L(+)$-молочной кислоты. Гликоген содержится во всех клетках живого организма, наиболее богаты им печень и мышцы.

Целлюлоза (клетчатка) — наиболее распространенный в природе полисахарид и вообще органическое вещество. Молекулы целлюлозы построены из остатков β-D-глюкозы; степень полимеризации достигает 10 000—14 000. Целлюлоза относительно трудно подвергается гидролизу, и только в жестких условиях (40 %-ая хлороводородная кислота, 105—180 °С) происходит ее расщепление через стадию образования дисахарида — *целлобиозы* — до глюкозы:

$$\text{Целлюлоза} \longrightarrow \text{Целлобиоза} \longrightarrow \text{Глюкоза}$$

При комнатной температуре процесс расщепления идет не до конца; возникающие декстриноподобные продукты могут служить хорошим кормом для крупного рогатого скота.

Целлюлозе, как всякому спирту, свойственны реакции этерификации. В промышленном масштабе проводится нитрование (с азотной кислотой) и ацетилирование (с уксусной кислотой) целлюлозы.

При взаимодействии с азотной кислотой образуются **нитраты целлюлозы** (нитроцеллюлоза, нитроклетчатка). **Тринитроцеллюлоза** содержит по три нитратогруппы $—O—NO_2$ на каждый остаток глюкозы; ее называют также *пироксилином*, применяют для приготовления бездымного пороха. **Динитроцеллюлоза** содержит по две нитратогруппы на каждый остаток глюкозы, иначе называется *коллоксилином*, применяют для производства целлулоида, нитролаков, пороха, динамита и других взрывчатых веществ.

При взаимодействии с уксусной кислотой образуются различные **ацетаты целлюлозы** (ацетилцеллюлоза). Эти сложные эфиры используют в производстве негорючей основы кинофотопленок и ацетатного волокна (см. 42.3). Вис-

козный шелк, штапельное волокно и целлофан получают из чистой (регенерированной) целлюлозы (см. 42.3).

Древесина состоит из целлюлозы ($\approx$45 %), гемицеллюлоз ($\approx$30 %) и лигнина ($\approx$20 %), а также примесей смол и неорганических веществ. Лигнин — это сложное макромолекулярное ароматическое вещество, образуется как побочный продукт в производстве целлюлозы. После сложной химической обработки древесины все спутники целлюлозы становятся водорастворимыми, а сама целлюлоза как химически стойкое вещество остается в виде очищенного технического продукта, в котором содержание целлюлозы может достигать 99 % и выше.

37. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Алициклические соединения содержат в молекулах один или несколько циклов, состоящих только из атомов углерода (исключение составляют ароматические соединения). Такие соединения могут быть моноциклическими или одноядерными, содержащими один цикл, и полициклическими или многоядерными, построенными из нескольких изолированных или сочлененных циклов.

37.1. ЦИКЛОАЛКАНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Циклоалканы (циклопарафины) — одноядерные насыщенные алициклические углеводороды. Они содержат цикл из 3, 4, 5, 6 и более атомов углерода; возможно наличие одной или нескольких боковых цепей. Общая формула циклоалканов C_nH_{2n} ($n \geqslant 3$). Циклоалканы с пяти- и шестичленными циклами содержатся в нефти, для них принято название *нафтены*.

Простейший алициклический углеводород с шестичленным циклом — циклогексан — и его производные вследствие возможности их получения методом гидрирования бензола и его производных ранее выделяли в ряд *гидроароматических соединений*.

Примеры простейших (без боковых цепей) циклоалканов:

C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}	C_6H_{12}
H_2C——CH_2 \ / CH_2	H_2C—CH_2 | | H_2C—CH_2	H_2C——CH_2 | | H_2C\ /CH_2 CH_2	CH_2 H_2C/ \\CH_2 | | H_2C\ /CH_2 CH_2
циклопропан	циклобутан	циклопентан	циклогексан

Циклоалканы изомерны не соответствующим (по названиям) алканам, а алкенам; так, циклопропан и пропилен имеют формулу C_3H_6.

Все циклоалканы — бесцветные мало растворимые в воде горючие вещества; по химическим свойствам обнаруживают большое сходство с алканами, особенно высокомолекулярные гомологи с пятичленными и более сложными циклами. При комнатной температуре циклопропан C_3H_6 и циклобутан C_4H_8 — газы, циклопентан C_5H_{10} и циклогексан C_6H_{12} — жидкости, высшие циклоалканы — твердые вещества.

Важнейшие представители. Синтезировано много различных циклоалканов и их производных, имеющих важное практическое применение.

Циклогексанол $C_6H_{11}OH$ **и циклогексанон** $C_6H_{10}O$ являются промежуточными продуктами в производстве капролактама (см. 42.3). Циклогексанол — белые гигроскопичные кристаллы, пахнущие камфорой, т. пл. 25,2 °C, т. кип. 161,1 °C. В промышленности его получают гидрированием фенола при повышенных температуре и давлении с использованием Ni-катализатора:

$$C_6H_5OH + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{11}OH$$

Циклогексанол — вторичный спирт, при осторожном окислении дает соответствующий кетон — циклогексанон. При комнатной температуре циклогексанон — подвижная жидкость с запахом ацетона и мяты, т. кип. 155,7 °C. Применяется, в частности, как растворитель поливинилхлорида.

Гексахлорциклогексан $C_6H_6Cl_6$ образуется из бензола присоединением хлора при освещении мощной ртутной лампой:

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6$$

В промышленных условиях получается смесь из восьми стереоизомеров. Один из изомеров, обозначаемый как γ-изомер, нашел широкое применение в качестве инсектицида (препарат линдан, для высших животных и человека он малотоксичен). Технический продукт — гексахлоран — белый кристаллический порошок со своеобразным запахом, т. пл. 112 °C.

Нафтеновые кислоты — монокарбоновые кислоты ряда циклопентана и циклогексана, представляют собой вязкие жидкости с неприятным запахом. Содержатся в некоторых сортах нефти (0,5—3,0 %). Их соли — **нафтенаты**; щелочные нафтенаты применяют как мыла, нафтенаты тяжелых металлов, растворимые в жидких углеводородах, служат сиккативами для масляных красок (соли Co, Mn, Pb).

37.2. МНОГОЯДЕРНЫЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Декалин (декагидронафталин) $C_{10}H_{18}$ и **тетралин** (1,2,3,4-тетрагидронафталин) $C_{10}H_{12}$ — двухъядерные циклические углеводороды с конденсированными шестичленными циклами; в тетралине один из циклов — ароматический. Их получают каталитическим гидрированием нафталина. Применяют как растворители, заменяющие скипидар (см. ниже).

Смоляные кислоты — изомерные ненасыщенные трехъядерные карбоновые кислоты состава $C_{19}H_{29}COOH$. Образуют *канифоль* в виде твердой, легко размягчающейся смолы, остающейся после отгонки терпенов (см. ниже) из живицы (клейкой массы, выделяющейся из надрезов на стволах хвойных деревьев). Канифоль широко используется для приготовления дешевых сортов лаков и для проклейки бумаги. Соли смоляных кислот называются **резинатами.** Резинаты щелочных элементов (техническое название — *смоляные мыла*) используют как добавки к жировым мылам; резинаты Co, Mn и Pb применяют в качестве сиккативов.

37.3. ТЕРПЕНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Терпены — широко распространенные в природе, главным образом в эфирных маслах растений, ненасыщенные ациклические и циклические углеводороды состава $(C_5H_8)_n$, где $n \geqslant 2$. Обычно терпены формально рассматриваются как продукты полимеризации изопрена (хотя в природе они образуются иным способом). В узком смысле терпенами называют соединения простейшего состава $C_{10}H_{16}$. В эфирных маслах, например в камфорном масле, содержатся не только терпены, но и их производные (спирты, альдегиды, кетоны, простые и сложные эфиры), например:

```
Ациклический          Моноциклический          Бициклический
   спирт                   спирт                   кетон

    CH3                     CH3                     CH3
    |                       |                       |
    C                       CH                      C
   / \\                    /  \                    / | \
H2C    CH               H2C    CH2             H2C   |   C=O
 |      |                |      |              |H3C-C-CH3|
H2C    CH2OH            H2C    CHOH            H2C   |   CH2
   \                       \  /                    \ | /
    CH                      CH                      C
    ||                      |                       |
    C(CH3)2                 CH(CH3)2                H

  Гераниол                Ментол                  Камфора
```

Большинство этих веществ являются жидкими или твердыми; каждое из них обладает характерным запахом, поэтому их применяют в качестве душистых веществ в парфюмерии.

Ациклические производные терпенов встречаются сравнительно редко, важнейшие из них:

гераниол $C_{10}H_{17}OH$ — спирт (с запахом роз);

цитранеллол $C_{10}H_{19}OH$ — спирт (с нежным запахом роз);

цитраль $C_9H_{15}CHO$ — альдегид (с запахом лимона);

линалилацетат $CH_3COOC_{10}H_{17}$ — сложный эфир (с запахом лаванды).

К производным одноядерных (моноциклических) терпенов относятся:

ментол $C_{10}H_{19}OH$ (с запахом мяты);

цинеол (эвкалиптол) $C_{10}H_{18}O$ (с запахом эвкалипта);

терпинеол $C_{10}H_{17}OH$ (с запахом сирени);

карвон $C_{10}H_{14}O$ (с запахом тмина).

Производными двухъядерных (бициклических) терпенов являются:

изоборнилацетат $CH_3COOC_{10}H_{17}$ (с запахом ели);

камфора $C_{10}H_{16}O$ (с запахом камфорного масла).

Родственны терпенам также кетоны **ирон** $C_{14}H_{22}O$ (природный) и **ионон** $C_{13}H_{20}O$ (синтетический), имеющий запах фиалок.

Скипидар (терпентинное масло) — смесь моно- и бициклических терпенов, 70—75 % составляет пинен $C_{10}H_{16}$ (бициклический терпен). Представляет собой бесцветную или желтоватую жидкость со смолистым запахом. Скипидар является дистиллятом (летучей частью) при производстве канифоли из живицы. Используется как растворитель для смол, жиров, лаков, красок и каучука, а также как сырье для производства синтетической камфоры.

Мускон (3-метилциклопентадеканон-1)

$$\overline{\mathrm{CH_2—CH(CH_3)—(CH_2)_{12}—CO}}$$

обусловливает запах мускуса — выделений желез самцов кабарги; применяют в качестве душистого вещества в парфюмерии.

38. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Ароматические соединения содержат в молекулах особую, так называемую *ароматическую* кольцевую систему атомов углерода * — бензольное ядро C_6.

38.1. АРОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

В молекуле простейшего ароматического соединения — в бензоле C_6H_6 содержится одно бензольное ядро. Строение молекулы бензола нельзя однозначно описать классической структурной формулой. По предложению немецкого химика Кекуле (1865 г.) молекула бензола изображается как система, содержащая чередующиеся три двойные и три одинарные связи углерод—углерод; двойные связи указывают на ненасыщенный характер бензола. Кекуле считал, что одинарные и двойные связи непрерывно обмениваются местами («осциллируют»), поэтому строение бензола можно показать так:

```
      CH                  CH
 HC⫽    ⟍CH         HC⟋    ⟍⟍CH
 |        ||   ←→   ||        |        или   ⬡ ←→ ⬡
 HC⟍⟍   ⟋CH         HC⟍    ⫽CH
      CH                  CH
```

Во второй записи использовано сокращенное обозначение бензольного ядра (каждый угол отвечает атому С, связанному с атомом Н).

В действительности в ароматических соединениях никакого осциллирования связей нет, а молекулы находятся в особенно устойчивом (энергетически выгодном) промежуточном между двумя формами *мезомерном состоянии* (см. 28.4). Помимо образуемых каждым атомом С трех σ-связей (две σ-связи С—С и одна σ-связь С—Н) в системе имеется шесть π-электронов, равномерно распределенных по всему бензольному ядру (см. 6.5). Поэтому строение бензола можно передать следующей формулой:



---

* Согласно *правилу Хюккеля*, ароматические системы — это плоскостные циклы, в которых все атомы осуществляют образование единой многоцентровой π-связи при участии $(4n+2)$π-электронов $(n = 0, 1, 2, \ldots)$. К наиболее распространенным ароматическим системам с $n = 1$ (6π-электронов) относятся бензол и его гетероциклические аналоги (пиридин, фуран), а также ионы $C_5H_5^-$ (циклопентадиенид-ион) и $C_7H_7^+$ (катион тропилия). — *Прим. ред.*

Однако, поскольку соответствующие изображения для молекул полициклических соединений оказываются очень сложными и неудобными, формулы Кекуле с чередующимися одинарными и двойными связями продолжают широко использоваться как наглядные изображения ароматических систем, особенно в тех случаях, когда речь не идет о природе связи в этих соединениях.

В производных бензола и других (полициклических) ароматических соединений различают *ядро* и *боковые цепи*, например в 1-метил-4-этилбензоле:

$CH_2—CH_3$

H_3C

ядро боковая цепь

Бензольные циклы в многоядерных ароматических соединениях могут быть *конденсированными* (с общими атомами С)

нафталин атрацен

и *изолированными* (неконденсированными, без общих атомов С)

CH_2

бифенил дифенилметан

Все атомы водорода в молекуле бензола вследствие одинаковой природы связей углерод—углерод в бензольном ядре равноценны. Следовательно, при замене атомов водорода получаются следующие производные:

а) с одним заместителем только одно соединение, например монохлорбензол C_6H_5Cl

Cl

б) с двумя заместителями три изомера*, например три дихлорбензола $C_6H_4Cl_2$

Cl Cl Cl Cl Cl Cl

орто- (1,2-изомер) *мета-* (1,3-изомер) *пара-* (1,4-изомер)

---

* Если бы формула Кекуле отражала действительное строение, то вместо одного *орто*-изомера (при равенстве всех шести связей в бензольном ядре) существовало бы два различных *орто*-изомера, в которых атомы хлора были бы присоединены к однократно (С—С) и дважды связанным (С=С) атомам углерода.

(обычно приставки *орто-*, *мета-* и *пара-* обозначаются их первыми буквами *о-*, *м-* и *п-*);

в) с тремя равными заместителями три изомера, например три трихлорбензола $C_6H_3Cl_3$

вицинальный, *виц-* (1,2,3-изомер) | асимметричный, *асим-* (1,2,4-изомер) | симметричный, *сим-* (1,3,5-изомер)

г) с четырьмя равными заместителями три изомера, например три тетрахлорбензола $C_6H_2Cl_4$ — 1,2,3,4-, 1,2,3,5- и 1,2,4,5-изомеры;

д) с пятью равными заместителями только одно соединение, например один пентахлорбензол C_6HCl_5;

е) с шестью равными заместителями только одно соединение, например один гексахлорбензол C_6Cl_6.

Если у бензольного ядра уже имеется один заместитель, то положение, которое занимает второй заместитель, зависит от природы первого заместителя. Различают заместители двух родов:

заместители I рода (—Cl, —Br, —I, —CH_3, —C_nH_{2n+1}, —OH, —SH, —NH_2, —OCH_3), направляющие другой заместитель равным образом в *орто*-(или 2)- и *пара*(или 4)-положения, т. е. образуется смесь *орто-* и *пара*-изомеров;

заместители II рода (—NO_2, —CHO, —COOH, —CO—R, —CN, —SO_2OH), направляющие другой заместитель в *мета*(3)-положение.

Ароматический характер бензола сохраняется и в большинстве его производных (включающих ароматическое ядро). Однако если вокруг бензольного ядра находится много заместителей I рода, то ароматический характер системы оказывается сильно деформированным, поскольку сами органические заместители I рода относятся к насыщенному типу соединений.

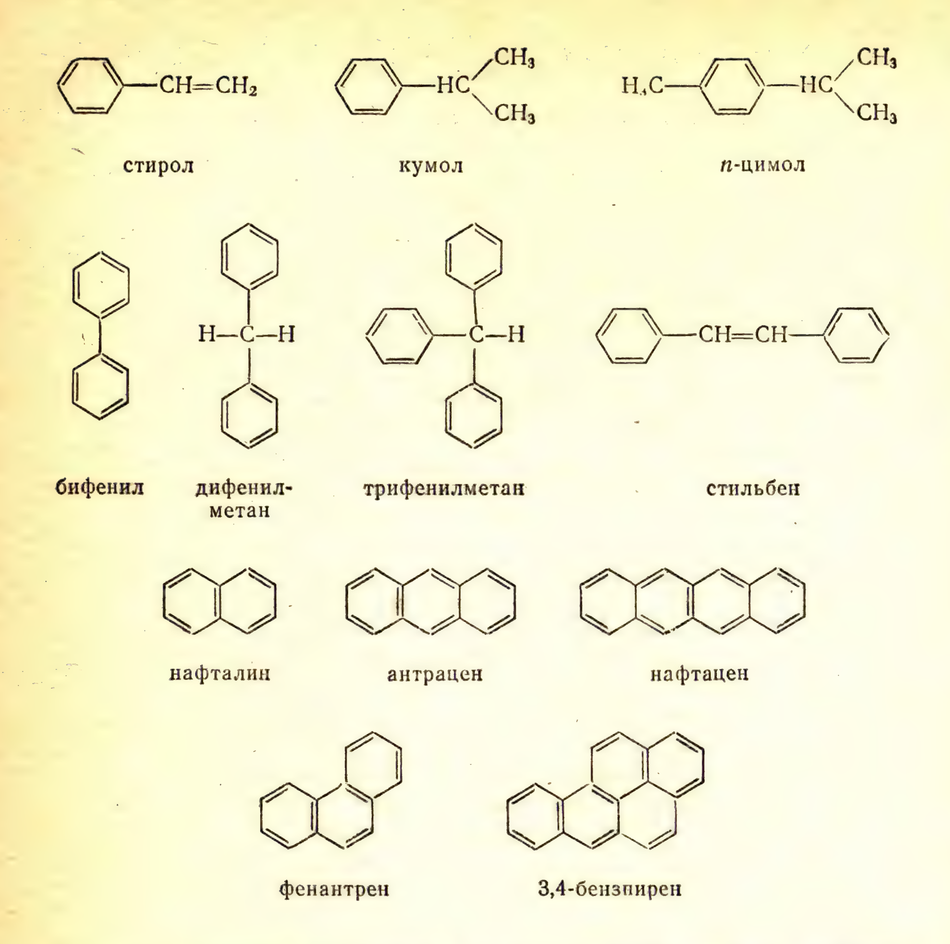
Помимо производных бензола существуют также гетероциклические соединения с признаками ароматичности (см. 39.1).

38.2. АРЕНЫ

Арены — это ароматические углеводороды.

Формулы и названия важнейших аренов:

бензол | толуол | *о*-ксилол | *м*-ксилол | *п*-ксилол | этилбензол



стирол кумол *п*-цимол

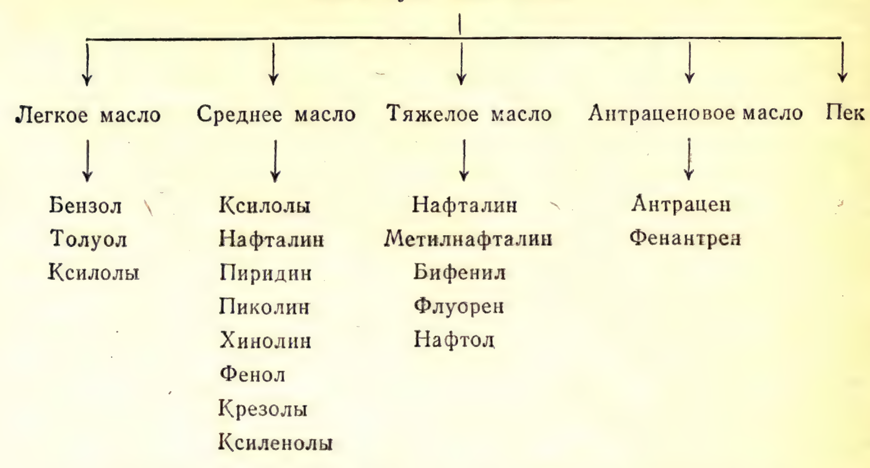
бифенил дифенилметан трифенилметан стильбен

нафталин антрацен нафтацен

фенантрен 3,4-бензпирен

Общее название ароматических радикалов — *арилы*. Следует различать радикалы **фенил** C_6H_5—, который образуется из бензола C_6H_6, и **бензил** $C_6H_5CH_2$—, который образуется из толуола $C_6H_5CH_3$.

Получение. 1. Промышленный способ — выделение аренов из коксового газа и каменноугольной смолы (см. 31.2). Из коксового газа извлекают бензол, толуол и ксилолы путем растворения их в антраценовом масле или адсорбции на активном угле. Каменноугольную смолу методом фракционной перегонки разделяют на аммиачную воду (2—5 %), легкое масло, т. кип. до 180 °C (1—2 %), среднее масло, т. кип. 180—230 °C (10—12 %), тяжелое масло, т. кип. 230—270 °C (8—10 %), антраценовое масло, т. кип. 270—360 °C (18—25 %) и каменноугольный пек (остаток, 55 %). Из всех указанных дегтярных масел обработкой серной кислотой можно выделить пиридин, пиколин, хинолин и другие производные пиридина, а обработкой раствором гидроксида натрия — фенолы (фенол, крезол, ксиленол, нафтол и др.), оставшиеся углеводороды разделяют перегонкой, кристаллизацией и экстракцией. Продукты, выделяемые из каменноугольной смолы:



2. Ароматизация алифатических и алициклических углеводородов, содержащихся в нефтяных и буроугольных бензиновых фракциях. Для этого используется процесс риформинга (см. 30.3), в результате которого указанные фракции на 40—70 % переводят в бензол, толуол и ксилолы. Из жидкой реакционной смеси (риформинг-бензин) путем перегонки или с помощью подходящего растворителя (монометилформамид и др.) выделяют отдельные ароматические соединения.

Ароматизацию осуществляют по следующим реакциям:

а) дегидрированием циклогексана (в бензол) и его алкилпроизводных, например дегидрирование метилциклогексана в толуол;

б) дегидроциклизацией алканов, например *н*-гептана в толуол;

в) дегидроизомеризацией производных циклопентана, например метилциклопентана в бензол.

3. Выделение из пиролизного бензина, который является побочным продуктом производства этилена и пропилена путем термического крекинга (пиролиза) бензиновых фракций прямой перегонки нефти (см. 30.3). В пиролизном бензине содержится 80—90 % ароматических углеводородов, которые разделяют, комбинируя методы экстракции и перегонки.

4. Синтез гомологов и производных бензола по реакции Фриделя — Крафтса. При каталитическом действии $AlCl_3$ или BF_3 бензол вступает во взаимодействие с алкилгалогенидами, алкенами или ацилгалогенидами с введением в бензольное ядро алкильного радикала:

$$C_6H_6 + Cl{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3 + HCl$$

этилхлорид — этилбензол

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3$$

этилен — этилбензол

$$C_6H_6 + Cl{-}CO{-}CH_3 \longrightarrow C_6H_5{-}CO{-}CH_3 + HCl$$

ацетилхлорид ацетофенон

Эти реакции широко используются в промышленности.

Отдельные представители. Ароматические углеводороды — важнейшее технологическое сырье.

Бензол C_6H_6 впервые выделен в 1825 г. английским физиком Фарадеем. Основные сырьевые источники и методы получения бензола:

а) выделение из бензиновых фракций перегонки нефти с помощью риформинга, экстракции и фракционной перегонки;

б) пиролиз бензина, побочный продукт — бензол;

в) из коксового газа и каменноугольной смолы (см. выше);

г) пропускание ацетилена через раскаленную трубу (устаревший способ):

$$3C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6$$

д) восстановление солей фенилдиазония с помощью хлорида олова(II) (см. 38.9).

Бензол — бесцветная жидкость с характерным запахом, т. пл. 5,4 °С, т. кип. 80,1 °С. При горении дает коптящее пламя. Практически не растворяется в воде, но хорошо смешивается с большинством органических растворителей. Пары бензола *ядовиты.*

Бензол химически очень устойчив. Нитрование (продукт — нитробензол) протекает легче, чем сульфонирование (продукт — бензолсульфокислота).

Механизм реакции бензола с хлором и получающиеся продукты зависят от условий ее проведения. В присутствии галогенидов железа в качестве катализатора хлор действует как заместитель и образуется хлорбензол, при использовании другого катализатора или при УФ-облучении протекает реакция присоединения и образуется смесь стереоизомерных гексахлорциклогексанов. С помощью реакции Фриделя — Крафтса бензол можно перевести в другие арены или в ароматические кетоны. При каталитическом окислении бензола воздухом происходит разрыв циклической системы с образованием малеинового ангидрида (катализатор V_2O_5, 420 °С):

$$2\,C_6H_6 + 9O_2 \longrightarrow 2\,\begin{matrix} HC{-}CO \\ \| \quad\;\; \diagdown \\ \| \quad\;\;\; O \\ \| \quad\;\; \diagup \\ HC{-}CO \end{matrix} + 4H_2O + 4CO_2$$

малеиновый ангидрид

Бензол применяют в качестве неполярного растворителя для каучука и лаковых смол. Он является важнейшим сырьем в синтезе стирола (используемого для производства полистирола), кумола (для производства фенола и ацетона), циклогексана (для производства циклогексанола, капролактама и полиамидов), додецилбензола (для производства моющих средств), нитробензола (для производства анилина, красителей, фармацевтических препаратов), хлорбензола и гексахлорциклогексанов (для производства инсектицидов), малеинового ангидрида (для производства полиэфирных смол) и др.

Толуол (метилбензол) $C_6H_5CH_3$ — жидкость т. пл. —95 °С, т. кип. 110,8 °С, по свойствам сильно напоминает бензол.

Боковая метильная группа в толуоле может быть окислена перманганатом калия до карбоксильной группы (образуется бензойная кислота).

Хлорирование толуола и других производных бензола приводит к образованию различных продуктов в зависимости от условий реакции. При низких температурах с участием катализатора (галогениды железа) хлор замещает атомы водорода бензольного ядра; из толуола преимущественно образуются *орто*(или 2)- и *пара*(или 4)-хлортолуолы $C_6H_4Cl(CH_3)$. В присутствии хлорида алюминия в качестве катализатора можно получить $C_6Cl_5(CH_3)$. При высоких температурах в газовой фазе на солнечном свету или при освещении ртутной лампой протекает реакция замещения в боковой цепи. Так, из толуола в этих условиях последовательно образуются **бензилхлорид** (фенилхлорметан) $C_6H_5CH_2Cl$, т. кип. 179 °С, **бензилиденхлорид** (фенилдихлорметан) $C_6H_5CHCl_2$, т. кип. 205 °С, **бензотрихлорид** (фенилтрихлорметан) $C_6H_5CCl_3$, т. кип. 213—214 °С.

Толуол применяют как растворитель для полимеров, а также в качестве сырья при синтезе бензола, бензойной кислоты, 2,4,6-тринитротолуола, толуидина, используемого в производстве красителей, диизоцианатов и далее полиуретанов, бензилового спирта, бензальдегида, *п*-крезола, сахарина и др.

Ксилолы — *орто*(1,2)-, *мета*(1,3)- и *пара*(1,4)-диметилбензолы $C_6H_4(CH_3)_2$. Вместе с этилбензолом образуют техническую смесь C_8-аренов при каталитическом риформинге нефтяных фракций, которую очень трудно разделить перегонкой из-за близости температур кипения компонентов (для ксилолов 144,4; 139,1; 138,3 °С соответственно, для этилбензола 136,2 °С). Такую смесь используют (под названием «ксилол») как растворитель лакокрасочных материалов, печатных красок и каучука.

Метильные группы ксилолов легко подвергаются окислению, на этой реакции основаны многие технические синтезы. Так, из 1,2-ксилола получают фталевый ангидрид, применяемый в производстве пластификаторов и красителей, а из 1,4-ксилола — терефталевую кислоту, идущую на производство полиэфиров.

Этилбензол $C_6H_5C_2H_5$ — жидкость, т. кип. 136,2 °С. Получают по реакции Фриделя — Крафтса (уравнение см. выше). Применяют в основном для получения стирола путем каталитического дегидрирования:

$$C_6H_5—CH_2—CH_3 \longrightarrow \underset{\text{стирол}}{C_6H_5—CH{=}CH_2} + H_2$$

Стирол (винилбензол) $C_6H_5CH{=}CH_2$ представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом, т. кип. 145 °С. Используется для получения полистирола и полиэфирных пластмасс.

Кумол (изопропилбензол) $C_6H_5CH(CH_3)_2$ — жидкость, т. кип. 152,5 °С. В промышленности получают из бензола и пропилена по реакции Фриделя — Крафтса с участием $AlCl_3$ в качестве катализатора, его перерабатывают в фенол и ацетон (синтез кумольным способом, см. 38.4).

1,4-Цимол (*п*-цимол, 1,4-метилизопропилбензол) $CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$ — сильно пахнущая жидкость, т. кип. 176 °С. Содержится в эфирных маслах; его углеродный скелет (C_{10}) генетически связан с моноциклическими терпе-

нами (см. 37.3), из которых он может быть получен дегидрированием. Используется в качестве растворителя и как сырье в синтезе душистых веществ.

Нафталин $C_{10}H_8$ — белые кристаллы с резким запахом, т. пл. 80,3 °С, т. кип. 218 °С. Обладает большой летучестью даже при комнатной температуре (нафталин на воздухе может улетучиваться полностью). Получают из каменноугольной смолы или из коксового газа.

Применяют для производства фталевого ангидрида, тетралина (тетрагидронафталина), нафтолов, нитро- и аминонафталинов (полупродуктов в синтезе красок). Нафталин может образовывать два различных продукта с одним заместителем, например:

1-хлорнафталин (α-хлорнафталин) 2-хлорнафталин (β-хлорнафталин)

Антрацен $C_{14}H_{10}$ — белые призматические кристаллы с голубой флуоресценцией, т. пл. 217 °С. Содержится в антраценовом масле. При окислении хромовой кислотой или при каталитическом окислении на воздухе антрацен переводится в **антрахинон** $C_{14}H_8O_2$

[O]

который является промежуточным продуктом в производстве ализарина и других протравных красителей.

Бифенил $C_6H_5—C_6H_5$ (старое название «дифенил» не рекомендуется) — белые кристаллы в форме пластинок, т. пл. 69,8 °С. Термически очень устойчив и поэтому применяется в смеси с дифениловым эфиром $C_6H_5—O—C_6H_5$ в качестве высокотемпературного жидкого теплоносителя. Оба эти вещества образуются как побочные продукты в производстве фенола из хлорбензола.

3,4-Бензпирен $C_{20}H_{12}$ содержится, наряду с другими высшими конденсированными аренами, в каменноугольной смоле, а также в табачной смоле. Обладает физиологическим канцерогенным действием.

38.3. АРИЛГАЛОГЕНИДЫ

Арилгалогениды — галогенпроизводные ароматических углеводородов. Они образуются по реакции заместительного хлорирования и бромирования ароматических углеводородов, например:

$$C_6H_6 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{хлор-бензол}}{C_6H_5Cl} + HCl$$

(подробнее о процессе хлорирования бензола и толуола см. 28.6 и 38.2).

Общий способ получения арилгалогенидов основан на замещении аминогруппы в аминосоединениях на атом галогена. Аминосоединения легко диазотируются и переходят в соли диазония (см. 38.8), которые при нагревании с раствором иодида калия KI образуют *арилиодиды* (иодарены), а при нагревании с растворами бромида и хлорида калия в присутствии порошка меди — *арилбромиды* (бромарены) и *арилхлориды* (хлорарены). Для получения арилфторидов соли диазония нагревают с тетрафтороборной кислотой $H[BF_4]$.

Хлорбензол (фенилхлорид) C_6H_5Cl — бесцветная жидкость со специфическим запахом, т. кип. 132 °С. Практически не растворим в воде, но хорошо растворяется в органических жидкостях. Хлорбензол химически мало активен, поэтому является подходящим растворителем для смол и дегтей (используется как пятновыводитель). Применяют для получения фенола, в производстве ядохимикатов и полупродуктов лакокрасочных средств.

Бромбензол (фенилбромид) C_6H_5Br — жидкость, т. кип. 156,1 °С; по свойствам похож на хлорбензол.

1,4-Дихлорбензол (*п*-дихлорбензол) $C_6H_4Cl_2$ — белые кристаллы с сильным запахом; т. пл. 53 °С, т. кип. 174 °С. Применяют в производстве гидрохинона и других полупродуктов для красителей и лекарственных средств. Служит репеллентом и как дезинфицирующее средство для воздуха.

К ароматическим галогенсодержащим соединениям относится также ДДТ — классический контактный инсектицид (см. 41.3).

38.4. ФЕНОЛЫ

Фенолы — ароматические соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп OH, непосредственно связанных с бензольным ядром. По числу гидроксильных групп различают одно-, двух- и многоатомные фенолы. В отличие от фенолов, ароматические спирты имеют группы OH в боковой цепи (см. 38.5).

Формулы и названия некоторых фенолов:

фенол, *о*-крезол, *м*-крезол, *п*-крезол, 2,6-диметилфенол

пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол

гидрокси-гидрохинон

флороглюцин

α-нафтол

β-нафтол

дифенилолпропан (диан)

тимол

Получение. К основным способам получения фенолов относятся следующие.

1. Перегонка и гидрирование содержащихся в каменно- и буроугольной смолах масел с последующей экстракцией в щелочной раствор. Из раствора фенолы осаждают диоксидом углерода (процесс карбонизации) в виде технического фенольного масла («черная карболка»), из которого перегонкой выделяют отдельные фенолы.

2. Экстракция смеси фенолов растворителем, содержащим бутилацетат, из подсмольной воды (продукта полукоксования бурого угля) с последующей отгонкой растворителя.

3. Плавление солей ароматических сульфокислот с щелочами, например:

$$C_6H_5{-}SO_2ONa + NaOH \longrightarrow C_6H_5OH + Na_2SO_3$$

4. Гидролиз солей диазония, получаемых из аминов (см. 38.9).

Свойства. Общие химические свойства фенолов определяются наличием в их составе группы OH с подвижным атомом водорода, который обусловливает кислотные свойства фенолов (хотя они слабее, чем у карбоновых кислот). Так, при взаимодействии с щелочами фенолы образуют собственные соли — **феноляты,** например:

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

(отсюда происходит старое название фенола — карболовая кислота).

В водном растворе феноляты сильно гидролизованы вследствие слабых кислотных свойств фенолов; при насыщении водных растворов фенолятов

диоксидом углерода выделяются соответствующие фенолы, например:

$$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$$

Подобно спиртам, фенолы можно перевести в простые и сложные эфиры:

$$C_6H_5ONa + CH_3Cl \longrightarrow \underset{\text{метилфениловый эфир}}{C_6H_5{-}O{-}CH_3} + NaCl$$

$$C_6H_5ONa + C_6H_5Cl \longrightarrow \underset{\text{дифениловый эфир}}{C_6H_5{-}O{-}C_6H_5} + NaCl$$

$$C_6H_5ONa + CH_3{-}CO{-}Cl \longrightarrow \underset{\text{фенилацетат}}{CH_3{-}CO{-}OC_6H_5} + NaCl$$

Фенолы легче, чем углеводороды, нитруются, сульфируются и хлорируются. При этом группа OH как заместитель I рода направляет другие заместители в *орто*(2)- и *пара*(4)-положения при электрофильном замещении атомов водорода бензольного кольца.

Обнаружение. Качественной реакцией на фенолы является взаимодействие с хлоридом железа(III) в водном растворе с появлением характерной окраски:

фиолетовой — для фенола, резорцина, α-нафтола
голубой — для крезолов, гидрохинона, флороглюцина
зеленой — для пирокатехина, β-нафтола
сине-зеленой — для гидроксигидрохинона

Отдельные представители. Простейший представитель — **фенол** (гидроксибензол) C_6H_5OH. Его получают одним из следующих способов: а) из каменно- или буроугольной смолы (см. 38.2);

б) из бензола *кумольным* способом (разработан в СССР в 1944 г.). Этот способ заключается в алкилировании бензола пропиленом до кумола (изопропилбензола) в присутствии катализатора $AlCl_3$ (реакция Фриделя — Крафтса) с последующим окислением кумола кислородом воздуха при нагревании до гидропероксида кумола, разложением этого полупродукта 70 %-ой серной кислотой и разделением ректификацией конечных продуктов — фенола и ацетона:

$$C_6H_6 + CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{кумол}}{C_6H_5CH(CH_3)_2} \xrightarrow{[O]}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{гидропероксид}}{C_6H_5C(CH_3)_2OOH} \xrightarrow[\text{(конц.)}]{H_2SO_4} \underset{\text{фенол}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{ацетон}}{CH_3COCH_3}$$

в) из хлорбензола при его щелочном гидролизе, который осуществляется при 200—250 °C и 2—5 МПа (в качестве побочных продуктов образуются бифенил и дифениловый эфир);

г) из бензолсульфоната натрия при его щелочном плавлении (уравнение реакции см. выше).

Фенол — белые, розовеющие на свету кристаллы с сильным запахом, т. пл. 41 °C, т. кип. 182 °C. Вызывает ожоги кожи.

Ограниченно растворим в воде (благодаря влиянию гидрофильной группы OH) и расплывается со вспучиванием во влажной атмосфере. При гидрировании фенола образуется циклогексанол.

Фенол применяют в качестве сырья для производства фенопластов, дифенилолпропана (используемого в синтезе эпоксидных смол), циклогексанола (переводимого в капролактам и далее в полиамидные волокна и пластмассы), хлорфенолов (дезинфицирующее средство и полупродукты в производстве гербицидов), пентахлорфенола (антисептик для древесины и других неметаллических материалов, инсектицид, фунгицид и гербицид), *о*-крезола, салициловой кислоты и многих других полупродуктов для лакокрасочной, фармацевтической промышленности и др.).

Крезолы (*о*-, *м*- и *п*-метилфенолы) $CH_3C_6H_4OH$ и **ксиленолы** (шесть изомерных диметилфенолов) $(CH_3)_2C_6H_3OH$ похожи по свойствам на фенол; в промышленности применяются редко. Мыльный раствор крезолов используется как дезинфицирующее средство; *о*-трикрезилфосфат $OP(OC_6H_4CH_3)_3$ является пластификатором в производстве поливинилхлорида.

Тимол (2-изопропил-5-метилфенол) $(CH_3)_2CHC_6H_3(CH_3)OH$ содержится в некоторых эфирных маслах; его применяют в производстве метанола и как ароматный антисептик (в зубных пастах).

Двухатомные фенолы — изомерные **пирокатехин, резорцин** и **гидрохинон** $C_6H_4(OH)_2$ — белые кристаллические вещества без запаха. Резорцин находит широкое применение при изготовлении красителей (флуоресцеин, эозин) и лекарств, гидрохинон входит в состав фотографических проявителей. При окислении (дегидрировании) гидрохинона образуются желтые со своеобразным запахом кристаллы **п-бензохинона** $C_6H_4O_2$; при этом ароматическая система переходит в *хиноидную систему* связей:

$$HO-C_6H_4-OH \xrightarrow[-H_2]{} O=C_6H_4=O$$

гидрохинон → *п*-бензохинон

Гидрохинон и его аминопроизводные применяют в качестве фотографических материалов, в частности, фотографическими проявителями служат

гидрохинон	$HO-C_6H_4-OH$
4-аминофенол	$HO-C_6H_4-NH_2$
метол (4-метиламинофенол)	$HO-C_6H_4-NHCH_3$
***п*-диэтиламиноанилин (цветной проявитель)**	$H_2N-C_6H_4-N(C_2H_5)_2$

Пирогаллол (1,2,3-тригидроксибензол) $C_6H_3(OH)_3$ — важнейший трехатомный фенол. Он количественно поглощает кислород в щелочном растворе, поэтому используется в газоанализаторах.

Нафтолы (1- и 2-гидроксинафталины) $C_{10}H_7OH$ — твердые вещества; используются в производстве нафтолсульфокислот и азокрасителей.

Дифенилолпропан (2,2[4,4-дигидроксидифенил]пропан; диан; бисфенол А) получают конденсацией фенола с ацетоном в присутствии H_2SO_4:

$$2\,C_6H_5{-}OH + CH_3{-}CO{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{} HO{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}OH$$

фенол ацетон дифенилолпропан

Из него и эпихлоргидрина в промышленности производят эпоксидные смолы.

Простые эфиры фенолов. В эфирных маслах содержатся простые эфиры фенолов, например **анетол** (с запахом аниса), **эвгенол** и **изоэвгенол** (с запахом гвоздики):

анетол: $CH_3O{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}CH_3$; эвгенол: $HO(CH_3O)C_6H_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$; изоэвгенол: $HO(CH_3O)C_6H_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$

анетол эвгенол изоэвгенол

Эвгенол в присутствии щелочи изомеризуется в изоэвгенол, при окислении которого можно синтезировать ванилин. Кроме этого в эфирных маслах находятся **анизол** (метилфениловый эфир) $C_6H_5{-}O{-}CH_3$ и **неролин** (метил-β-нафтиловый эфир) $C_{10}H_7{-}O{-}CH_3$, используемые в качестве душистых веществ.

Феноксиуксусная кислота $C_6H_5{-}O{-}CH_2{-}COOH$ служит в промышленности исходным веществом для синтеза гербицидов и дефолиантов (препаратов для удаления лиственных покрытий деревьев и кустарников). Самым эффективным биологическим действием из производных феноксиуксусной кислоты обладает 2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота, однако она токсична для людей, поскольку при ее промышленном синтезе образуется примесь токсичного вещества диоксина:

$Cl_3C_6H_2{-}O{-}CH_2{-}COOH$ 2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота

$C_{12}H_4Cl_4O_2$ диоксин

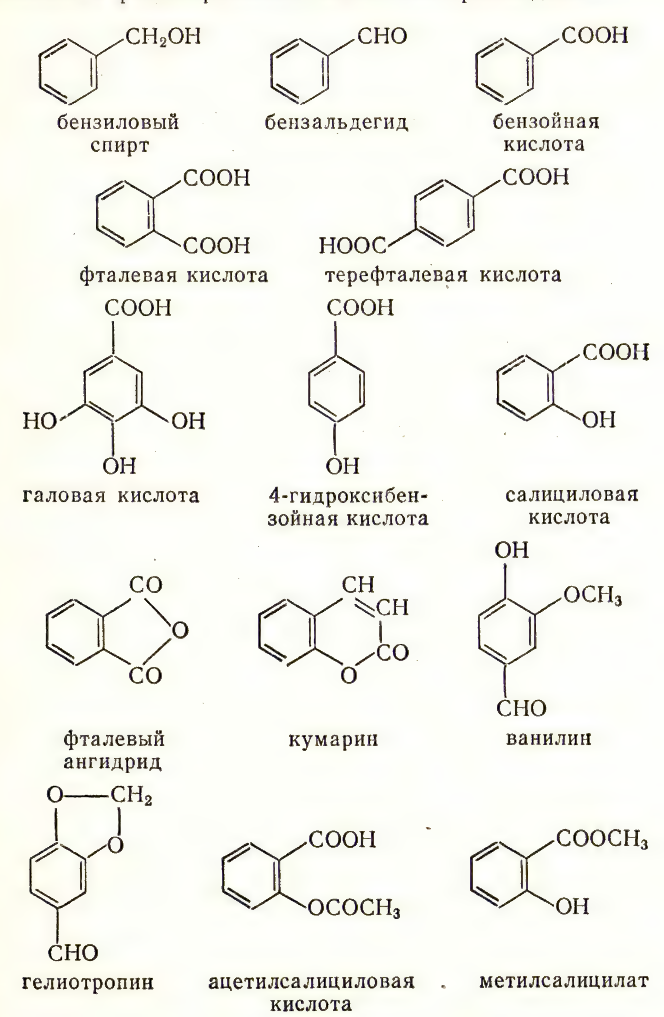
Лигнин — аморфное желто-коричневое вещество; он является составной частью одревесневших растительных тканей, заполняющей, наряду с гемицеллюлозами, пустоты между фибриллами целлюлозы. В химическом отношении лигнин — это нерегулярный полимер с разветвленными макромолекулами, построенными в основном из остатков замещенных фенолоспиртов, которые соединены углерод—углеродными и простыми эфирными связями. В значительных количествах лигнин образуется как побочный продукт в производ-

стве целлюлозы и при гидролизе растительных материалов, следовательно, он является потенциально важным источником соединений ароматического ряда, однако широкого применения пока не получил.

38.5. СПИРТЫ, АЛЬДЕГИДЫ, КЕТОНЫ, КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Ароматические спирты, в отличие от фенолов (см. 38.4), содержат функциональную группу OH в боковых цепях. В соответствующих условиях, например при действии смеси дихромата калия и серной кислоты, ароматические спирты можно перевести (окислить) в альдегиды и далее в карбоновые кислоты или в кетоны.

Формулы и названия важнейших ароматических спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых и фенолкарбоновых кислот и их производных:



Бензиловый спирт (фенилметанол) $C_6H_5CH_2OH$ — бесцветная жидкость, почти без запаха, т. кип. 179 °С. Получают из бензилхлорида щелочным гидролизом при нагревании. Сложный эфир этого спирта и уксусной кислоты — **бензилацетат** $CH_3—COO—CH_2C_6H_5$ обладает запахом жасмина.

Бензальдегид (бензойный альдегид) C_6H_5CHO — бесцветная жидкость, т. кип. 205,5 °С; обладает интенсивным запахом горького миндаля и вместе с сахарозой и циановодородом содержится в миндале, а также в косточках абрикосов, персиков и т. п. Бензальдегид используется в парфюмерии и пищевой промышленности как душистое вещество, а в химической технологии — как сырье в производстве арилметановых красителей. На воздухе он быстро окисляется в бензойную кислоту, оседающую в виде белых кристаллов.

Бензойная кислота (бензолкарбоновая кислота) C_6H_5COOH — белое кристаллическое вещество, т. пл. 122 °С. Немного растворима в горячей воде. Содержится в виде сложных эфиров в природных маслах (гвоздичном и др.). В промышленности бензойную кислоту получают каталитическим окислением толуола кислородом воздуха при 130—150 °С и 200—500 кПа. Применение бензойной кислоты основано на ее антисептическом и консервирующем действии, используют также в производстве красителей и лекарственных средств.

Соли и сложные эфиры этой кислоты называются **бензоатами.** Метиловый эфир бензойной кислоты — **метилбензоат** $C_6H_5—CO—OCH_3$ имеет сильный специфический запах, используется в парфюмерии.

Фталевая кислота (*о*-фталевая кислота, бензол-1,2-дикарбоновая кислота) *о*-$C_6H_4(COOH)_2$ получается из нафталина при каталитическом окислении кислородом воздуха и легко переходит во фталевый ангидрид. Соли и сложные эфиры фталевой кислоты называются **фталатами.** При нагревании с фенолом и умеренно концентрированной серной кислотой фталевая кислота образует фенолфталеин (см. 41.1).

Терефталевая кислота (*п*-фталевая кислота, бензол-1,4-дикарбоновая кислота) *п*-$C_6H_4(COOH)_2$ может быть получена окислением *п*-ксилола кислородом воздуха в присутствии катализатора (соли Co или Mn). Сложные эфиры и соли этой кислоты называются **терефталатами.** Терефталевая кислота служит сырьем для производства полиэфирных пластмасс и химических волокон (см. 42.3).

β-Фенилэтиловый спирт (фенетиловый спирт, фенилэтанол) $C_6H_5CH_2CH_2OH$ обладает запахом розы и входит в состав розового масла и розовой воды. Окислением этого спирта получают **фенилацетальдегид** (фенилуксусный альдегид, фенилэтаналь) $C_6H_5CH_2CHO$, имеющий запах гиацинта. При дальнейшем окислении образуется твердая **фенилуксусная кислота** (α-толуиловая кислота, фенилэтановая кислота) $C_6H_5CH_2COOH$, которая обладает запахом меда.

Коричный альдегид (β-фенилакролеин, 3-фенилпропен-2-аль-1) $C_6H_5—CH{=}CH—CHO$ — жидкое вещество с запахом корицы. При восстановлении этого альдегида получается **коричный спирт** (β-фенилаллиловый спирт, 3-фенилпропен-2-ол-1) $C_6H_5—CH{=}CH—CH_2OH$, а при окислении — **коричная кислота** (β-фенилакриловая кислота) $C_6H_5—CH{=}CH—COOH$, сложные эфиры которой **(циннаматы)** имеют промышленное значение.

Кумарин (1,2-бензопирон) $C_9H_6O_2$ является внутренним (внутримолекулярным) сложным эфиром (*лактоном*) 2-гидроксикоричной кислоты. Он пред-

ставляет собой белые кристаллы, имеющие запах свежего сена. Применяют в парфюмерии.

Миндальная кислота (α-гидроксифенилуксусная кислота, фенилгликолевая кислота) $C_6H_5—CH(OH)—COOH$ образует белые кристаллы без запаха. Нитрил миндальной кислоты $C_6H_5—CH(OH)—CN$, связанный с дисахаридом генциобиозой, находится в миндале и в косточках других плодов.

Ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) $C_8H_8O_3$ содержится в плодах ванили и обладает ее запахом; **гелиотропин** (пиперональ, 3,4-метилендиоксибензальдегид) $C_8H_6O_3$ содержится в цветах гелиотропа и обладает его запахом. Оба вещества — белые кристаллы; используются в парфюмерии.

Салициловая кислота (*о*-гидроксибензойная кислота) *о*-HOC_6H_4COOH — белые кристаллы, мало растворимые в воде. Соли и сложные эфиры этой кислоты называются **салицилатами.** При производстве салициловой кислоты обычно сначала получают салицилат натрия карбоксилированием фенолята натрия под давлением

$$C_6H_5ONa + CO_2 \longrightarrow C_6H_4(OH)COONa$$

затем обработкой серной кислотой выделяют свободную кислоту. При нагревании салициловая кислота распадается на фенол C_6H_5OH и CO_2.

Салициловая кислота и ее производные широко применяются для изготовления лекарственных средств. Так, жидкий **метилсалицилат** *о*-$C_6H_4(OH)COOCH_3$ и твердая **ацетилсалициловая кислота** (аспирин) *о*-$C_6H_4(COOH)OCOCH_3$ — лекарства с обезболивающим, жаропонижающим и противовоспалительным действием. Изомер салициловой кислоты — ***п*-гидроксибензойная кислота** 1,4-$C_6H_4(OH)COOH$ используется для синтеза консервирующих средств.

Галловая кислота (3,4,5-тригидроксибензойная кислота) $C_6H_2(OH)_3COOH$ — белые, растворимые в воде кристаллы. Ее соли и сложные эфиры называются **галлатами.** Содержится в растениях связанной с глюкозой в макромолекулах **таннина** (китайский таннин, пентаметадигаллоилглюкоза); при нагревании таннина с сильными кислотами можно получить галловую кислоту. Не растворимый в воде галлат железа(III) имеет интенсивно-черную окраску с синим отливом; используется в типографском деле.

Ацетофенон (метилфенилкетон) $C_6H_5—CO—CH_3$ является простейшим ароматическим кетоном; представляет собой бесцветную жидкость с запахом черемухи, т. пл. 19,6 °С, кип. 202,3 °С. **Бензофенон** (дифенилкетон) $C_6H_5—CO—C_6H_5$ — белое твердое вещество, не растворимое в воде, применяется в производстве душистых веществ. **Расперон** 1,4-$HO—C_6H_4—CH_2—$ $—CH_2—CO—CH_3$ является носителем (природным и синтетическим) запаха малины.

38.6. СУЛЬФОКИСЛОТЫ

Ароматические сульфокислоты, или *аренсульфокислоты,* содержат, как и ациклические сульфокислоты, группу $—SO_2OH$. Аренсульфокислоты образуются при сульфировании ароматических углеводородов горячей концентрированной серной кислотой. Например, при сульфировании бензола получают **бензол-**

сульфокислоту $C_6H_5SO_2OH$:

$$C_6H_6 + HO{-}SO_2OH \longrightarrow C_6H_5{-}SO_2OH + H_2O$$

Ароматические сульфокислоты — твердые, не имеющие запаха вещества, хорошо растворимые в воде, некоторые из кислот разлагаются водой до углеводородов. По сравнению с аренкарбоновыми кислотами аренсульфокислоты являются сильными в водном растворе (приближаются по кислотности к серной кислоте). Соли этих кислот называются **аренсульфонатами**, например $C_6H_5SO_2ONa$ — бензолсульфонат натрия. При сплавлении с щелочами в молекулах аренсульфокислот протекает замещение группы $—SO_2OH$ на группу OH; в результате, например, из бензолсульфокислоты образуется фенол C_6H_5OH. При восстановлении аренсульфокислот они переходят в соответствующие тиофенолы, или ароматические тиолы, например кислота $C_6H_5SO_2OH$ образует тиофенол C_6H_5SH.

Ароматические сульфоновые кислоты перерабатываются в промышленности на красители, флотоагенты и эмульгаторы. Нафталинди- и нафталинтрисульфонаты используются при гальваническом никелировании для придания блеска изделиям. Фенолсульфокислоты применяют в качестве искусственных дубящих средств.

Из производных аренсульфокислот наибольшее практическое применение имеют сульфаниловая кислота, сульфаниламид и сахарин:

$H_2N-C_6H_4-SO_2OH$ — сульфаниловая кислота

$H_2N-C_6H_4-SO_2NH_2$ — сульфаниламид

$C_6H_4(SO_2)(CO)NH$ — сахарин

Сульфаниловая кислота (4-аминобензолсульфокислота) $H_2NC_6H_4SO_2OH$ — белые кристаллы, мало растворимые в воде. Получают при обработке анилина $C_6H_5NH_2$ горячей (200 °C) концентрированной серной кислотой. Сульфаниловая кислота — родоначальник класса важнейших лекарственных средств, называемых **сульфамидами**. Они обладают сильным противомикробным действием. Механизм лечения сульфамидами основан на подавлении вредных микроорганизмов путем их конкурентного действия с *п*-аминобензойной кислотой, с которой они структурно сходны. Заняв место последней, сульфамиды блокируют рост бактерий (против вирусов сульфамиды недейственны). Простейшим сульфамидом является **сульфаниламид** $H_2NC_6H_4SO_2NH_2$; при замещении атомов H аминогрупп получают сульфаниламидные препараты с различной степенью фармакологической активности.

Сахарин (имид *о*-сульфобензойной кислоты) $C_7H_5NO_3S$ в 500 раз слаще на вкус, чем обыкновенный сахар, но он не усваивается, как сахар, организмом. При действии щелочей атом H в группе NH легко замещается на металл; натриевая соль сахарина используется для подслащивания только непищевых продуктов (таких как зубные пасты). Ранее сахарин применяли вместо сахара при изготовлении и пищевых продуктов (для больных диабетом). Иногда сахарин используют, как и аренсульфонаты, при гальваническом никелировании.

38.7. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Ароматические нитросоединения, или *нитроарены*, содержат функциональную нитрогруппу $—NO_2$, которая может быть связана с бензольным ядром или с боковой цепью.

Формулы и названия важнейших ароматических нитросоединений с нитрогруппой в бензольном ядре:

нитробензол — 2,4,6-тринитротолуол — пикриновая кислота — динитро-*о*-крезол

Получение и свойства. Общим способом получения ареннитросоединений является реакция нитрования ароматических углеводородов, фенолов и т. д. с помощью *нитрующей смеси* — смеси концентрированных кислот HNO_3 и H_2SO_4. Например, при нитровании бензола образуется нитробензол:

$$C_6H_6 + HO—NO_2 \longrightarrow C_6H_5—NO_2 + H_2O$$

Ароматические нитросоединения — желтые жидкости (производные низших аренов) или кристаллические вещества (производные высших аренов). При их восстановлении образуются соответствующие аминосоединения:

$$C_6H_5—NO_2 \longrightarrow C_6H_5—NO \longrightarrow C_6H_5—NHOH \longrightarrow C_6H_5—NH_2$$

нитробензол — нитрозобензол — фенилгидроксиламин — аминобензол (анилин)

В промышленности ароматические нитросоединения синтезируются именно как полупродукты для получения аминосоединений; некоторые из нитросоединений с несколькими группами NO_2 в молекуле применяют как взрывчатые вещества и сырье для получения красителей.

Отдельные представители. Наибольший интерес представляют нитросоединения с нитрогруппой в бензольном ядре.

Нитробензол $C_6H_5NO_2$ — желтая жидкость с запахом горького миндаля, т. пл. 5,8 °С, т. кип. 210,8 °С. *Довольно ядовита.* Служит полупродуктом синтеза анилина.

1,3-Динитробензол (*м*-динитробензол) $C_6H_4(NO_2)_2$ — белые кристаллы, т. пл. 90 °С. Очень мало растворим в воде. Взрывоопасен. Используется для синтеза аминопроизводных.

2,4,6-Тринитротолуол (тротил, тол) $CH_3C_6H_2(NO_2)_3$ — светло-желтые кристаллы, т. пл. 80,6 °С. Получают нитрованием толуола. Обладает высокими детонационными свойствами. При сильном нагревании вспыхивает с выделением сажи, а при инициировании взрывается. Тринитротолуол — наиболее важное бризантное взрывчатое вещество; используется для снаряжения боеприпасов и для взрывных работ.

Пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол) $HOC_6H_2(NO_2)_3$ — желтоватые кристаллы с очень горьким вкусом. Умеренно растворима в воде.

При нагревании разлагается. Пикриновая кислота — довольно сильная кислота (водород группы ОН подвижен). Ее соли называются **пикратами.** Образует много малорастворимых солей и с органическими основаниями, что используется в количественном анализе. Многие пикраты *чрезвычайно взрывчаты* при ударе и трении, применяются как легковоспламеняющиеся и быстросгорающие взрывчатые вещества.

4,6-Динитро-*о*-крезол (2-метил-4,6-динитрофенол) — желтые кристаллы, практически не растворимые в воде. Применяют в производстве инсектофунгицидов и гербицидов.

Взрывчатые вещества. Используются индивидуальные вещества и смеси веществ. Из индивидуальных веществ способностью к взрыву обладают:

1) сложные эфиры азотной кислоты, например глицерин — тринитрат, гликольдинитрат, нитраты целлюлозы, пентаэритриттетранитрат;

2) нитросоединения, например 2,4,6-тринитротолуол, тринитрорезорцин, тринитрорезорцинат свинца(II);

3) нитроамины, например нитрогуанидин и гексоген. Формулы некоторых из этих веществ:

$$O_2N{-}O{-}CH_2{-}C(CH_2{-}O{-}NO_2)_3$$

пентаэритриттетранитрат

$$Pb^{2+}\left[C_6H(O^-)_2(NO_2)_3\right]$$

тринитрорезорцинат свинца (II)

$$(H_2N)_2C{=}N{-}NO_2$$

нитрогуанидин

$$(CH_2{-}N(NO_2))_3$$

гексоген

К наиболее распространенным взрывчатым смесям относятся:

1) *донариты*, состав: 70—80 % NH_4NO_3, остальное — нитроглицериновое масло (нитраты глицерина и гликоля), другие взрывчатые вещества, древесная мука; донариты постепенно вытесняют из употребления динамиты (≈70 % нитроглицерина);

2) *желатинодонариты*, состав: NH_4NO_3, 20—40 % взрывчатой желатины (нитроглицерин с динитратом целлюлозы); обладают очень сильным бризантным действием;

3) *аммониты*, состав: 80 % NH_4NO_3, остальное — тринитротолуол; это взрывчатые смеси без нитроглицерина;

4) *предохранительные взрывчатые вещества* (для проходки горных шахт), содержат NaCl в качестве пламягасителя, что уменьшает опасность взрыва газо- и пылевоздушных смесей.

Взрывчатыми свойствами обладают некоторые смеси, не содержащие индивидуальных взрывчатых веществ, например смесь NH_4NO_3 (92—96 %) и дизельного топлива (4—8 %).

Для возбуждения взрывного превращения указанных выше веществ и смесей используют *инициирующие* взрывчатые вещества, которые очень быстро сгорают и детонируют. К таким веществам относится гремучая ртуть $Hg(CNO)_2$ (см. 14.3), азид свинца(II) $Pb(N_3)_2$ (см. 14.11) и тринитрорезорцинат свинца(II) (см. выше).

38.8. АМИНЫ

Ароматические амины содержат функциональную аминогруппу $—NH_2$, которая может быть связана с бензольным ядром или с боковой цепью.

Формулы и названия важнейших ароматических аминов с аминогруппой в ядре:

анилин, *о*-толуидин, *п*-ксилидин, диметиланилин, *о*-фенилендиамин

α-нафтиламин, бензидин, дифениламин

Получение. Общие способы получения ароматических аминов основаны на восстановлении соответствующих нитросоединений с помощью молекулярного водорода H_2 в присутствии Ni- или Cu-катализаторов и при действии атомного водорода Н, получаемого из смеси железа и хлороводородной кислоты непосредственно в реакторе. Например, при востановлении нитробензола получается анилин:

$$C_6H_5NO_2 + 6H \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

Свойства. Ароматические амины — бесцветные жидкости или белые кристаллы, мало растворимые в воде. На воздухе они немного разлагаются и окрашиваются в коричневый цвет.

Для ароматических аминов характерны следующие химические реакции.

1. Солеобразование протекает подобно образованию солей аммония из аммиака, например:

$$\underset{\text{анилин}}{C_6H_5NH_2} + HCl \longrightarrow \underset{\text{анилинийхлорид}}{(C_6H_5NH_3)^+Cl^-}$$

Обработкой продукта щелочью можно снова получить амин:

$$(C_6H_5NH_3)Cl + NaOH \longrightarrow C_6H_5NH_2 + H_2O + NaCl$$

2. Алкилирование протекает при нагревании аминов с алкилиодидами и приводит к последовательному замещению атомов Н аминогруппы на алкильные радикалы, в результате образуются вторичные и третичные амины,

а затем и ониевые соли, например:

$$C_6H_5—NH_2 + I—CH_3 \longrightarrow C_6H_5—NH—CH_3 + HI$$

анилин метиланилин

$$C_6H_5—NH—CH_3 + I—CH_3 \longrightarrow C_6H_5—N(CH_3)_2 + HI$$

диметиланилин

$$C_6H_5—N(CH_3)_2 + I—CH_3 \longrightarrow [C_6H_5—N(CH_3)_3]I$$

триметиланилинийиодид

3. Ацилирование протекает при взаимодействии аминов со свободными карбоновыми кислотами, их ангидридами или ацилгалогенидами и приводит к замещению одного атома Н аминогруппы на ацильный радикал, например:

$$C_6H_5NH_2 + Cl—CO—CH_3 \longrightarrow C_6H_5—NH—CO—CH_3 + HCl$$

анилин ацетилхлорид ацетанилид

4. Диазотирование протекает с участием азотистой кислоты, в результате ониевые соли первичных аминов переходят в соли диазония, например:

$$(C_6H_5NH_3)Cl + HO—NO \longrightarrow (C_6H_5—N{\equiv}N^+)Cl^- + 2H_2O$$

анилиний-хлорид азотистая кислота фенилдиазоний-хлорид

(Процесс проводят в кислом растворе при постоянном охлаждении, чтобы не разложились соли диазония; азотистую кислоту синтезируют непосредственно в реакторе, вводя в него смесь нитрита калия и серной кислоты.) Подробнее о солях диазония см. 38.9.

Применение. Ароматические амины служат сырьем для получения красителей и многих лекарственных средств. Диамины и аминофенолы используются в фотографических проявителях (см. 38.4).

Отдельные представители. Важнейший из ароматических аминов — **анилин** (аминобензол, фениламин) $C_6H_5NH_2$. Его получают в промышленности и в лаборатории восстановлением нитробензола (уравнение реакции см. выше). Представляет собой бесцветную маслообразую жидкость с запахом, напоминающим запах аммиака; технический продукт имеет желто-коричневую окраску. Т. пл. —6,2 °С, т. кип. 184,4 °С. *Очень ядовит*, всасывается даже через кожу. Мало растворим в воде. Многие химические свойства анилина проиллюстрированы выше. Анилин применяют для получения красителей (азокрасителей, индиго, фуксина, анилинового черного), лекарственных средств, компонента полиуретанов — 4,4′-дифенилметандиизоцианата. Последний образуется в результате двухстадийного процесса:

$$2H_2N—C_6H_5 + HCHO \longrightarrow H_2N—C_6H_4CH_2C_6H_4—NH_2 + H_2O \quad (1)$$

анилин 4,4′-диаминодифенилметан

$$2CCl_2O + H_2N—C_6H_4CH_2C_6H_4—NH_2 \longrightarrow OCN—C_6H_4CH_2C_6H_4—NCO + 4HCl$$

4,4′-дифенилметандиизоцианат (2)

Толуидины (*о*-, *м*- и *п*-изомеры аминотолуола) $CH_3C_6H_4NH_2$ и **ксилидины** (шесть изомеров аминоксилола) $(CH_3)_2C_6H_3NH_2$ очень похожи по свойствам и применению на анилин; **фенилендиамины** $C_6H_4(NH_2)_2$ — это *о*-, *м*- и *п*-изо-

меры диаминобензола. Технически важным является **2,4-диаминотолуол** $CH_3C_6H_3(NH_2)_2$, который, подобно анилину, переводится в полиуретановый компонент — 2,4-толуилендиизоцианат.

Бензидин (4,4′-диаминобифенил) $NH_2—C_6H_4—C_6H_4—NH_2$ представляет собой белые кристаллы. Получают восстановлением нитробензола до гидразобензола в щелочном этанольном растворе в присутствии порошка цинка (восстановитель — атомный водород) с последующей *бензидиновой перегруппировкой* (обращением циклов) в результате обработки реакционной смеси сильной кислотой:

$$\underset{\text{нитробензол}}{2C_6H_5—NO_2} + 10H \longrightarrow \underset{\text{гидразобензол}}{C_6H_5—NH—NH—C_6H_5} + 4H_2O$$

$$C_6H_5—NH—NH—C_6H_5 \longrightarrow \underset{\text{бензидин}}{H_2N—C_6H_4—C_6H_4—NH_2}$$

Обе аминогруппы бензидина легко диазотируются, что используется в производстве многих важных азокрасителей, например конго красного (см. 41.1).

Антраниловая кислота (*о*-аминобензойная кислота) $H_2NC_6H_4COOH$ — белые кристаллы. При нагревании распадается на анилин и CO_2. Метиловый эфир этой кислоты $H_2NC_6H_4COOCH_3$ имеет запах апельсина, поэтому используется в парфюмерии. β-Диэтиламиноэтиловый эфир антраниловой кислоты

$$H_2N—C_6H_4—COO—CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$$

широко используется в медицине как местное анестезирующее средство — *новокаин.*

***п*-Аминосалициловая кислота** (4-амино-2-гидроксибензойная кислота, сокращенно ПАСК) 1,2,4-$C_6H_3(NH_2)(OH)COOH$ является ценнейшим противотуберкулезным препаратом; изомеры этой кислоты бактерицидным действием не обладают.

Фенацетин (*п*-этоксиацетанилид)

$$CH_3CO—NH—C_6H_4—OC_2H_5$$

представляет собой простой эфир фенола и ацилированный амин; используется в фармакологии как болеутоляющее и жаропонижающее средство.

Метол и ***п*-диэтиламиноанилин** используются в фотографии (см. 38.4); производные **сульфаниловой кислоты** — в медицине (см. 38.6).

38.9. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Соли диазония — органические соединения, содержащие функциональную группу $—N{\equiv}N^+X^-$, где $X^- = Cl^-, NO_3^-, HSO_3^-, CN^-$ и другой неорганический остаток. Общая формула солей диазония $Ar—N_2X$ (Ar — ароматический радикал). Эти соединения образуются в реакциях диазотирования ароматических аминов (см. 38.8).

Соли диазония реакционноспособные и нестойкие, легко разлагаются при нагревании, иногда со взрывом, поэтому их обычно не выделяют в свободном

виде, а подвергают переработке непосредственно холодный раствор, полученный при диазотировании. Соли диазония вступают в реакции двух типов — с выделением и без выделения азота.

Реакции солей диазония с выделением азота (диазореакции). При нагревании солей диазония в водном растворе с различными растворимыми солями происходит обмен диазогруппы на другие атомы или группы атомов. Для многих таких реакций требуются катализаторы, например соединения меди(I) (*реакция Зандмейера*).

При нагревании растворов солей диазония (в отсутствие растворимых солей) образуются чистые фенолы (процесс «выварки» фенолов):

$$\underset{\text{фенилдиазоний-хлорид}}{(C_6H_5{-}N{\equiv}N)Cl} + H{-}OH \longrightarrow \underset{\text{фенол}}{C_6H_5{-}OH} + HCl + N_2$$

При действии иодида калия получают арилиодиды (арилхлориды и арилбромиды в подобных условиях не образуются):

$$(C_6H_5{-}N{\equiv}N)Cl + KI \longrightarrow \underset{\text{иодбензол}}{C_6H_5{-}I} + KCl + N_2$$

При действии гидросульфида натрия получаются тиофенолы:

$$(C_6H_5{-}N{\equiv}N)Cl + NaHS \longrightarrow \underset{\text{тиофенол}}{C_6H_5{-}SH} + NaCl + N_2$$

Аналогично с участием катализатора — соединений меди(I) образуются хлор-, бром-, тиоциан- и цианпроизводные ароматических соединений (последние называются также ***нитрилами***, они гидролизуются до угольной кислоты), например:

$$2(C_6H_5{-}N{\equiv}N)Cl + [Cu(CN)_2]^- \longrightarrow \underset{\text{бензонитрил}}{2C_6H_5{-}C{\equiv}N} + 2N_2 + CuCl + Cl^-$$

Фторпроизводные образуются при термическом разложении тетрафтороборатных солей диазония, например:

$$\underset{\text{тетрафтороборат (III) фенилдиазония}}{(C_6H_5{-}N{\equiv}N)[BF_4]} \longrightarrow \underset{\text{фторбензол}}{C_6H_5F} + BF_3 + N_2$$

При восстановлении оловом(II) соли диазония превращаются в арены, например:

$$(C_6H_5{-}N{\equiv}N)Cl \xrightarrow[-SnCl_4]{SnCl_2,\ HCl} C_6H_6 + N_2$$

Реакции без выделения азота (реакции азосочетания). К таким реакциям относится взаимодействие солей диазония с аминами в слабокислом растворе и с фенолами в слабощелочном растворе.

Азосочетание протекает в *пара*-положение бензольного кольца относительно групп $—NH_2$ и —OH. В результате этих реакций образуются различные *азосоединения*, содержащие в молекулах азогруппу —N═N—. Они составляют особый класс синтетических красителей — азокрасителей. К азокрасителям относится, например, широко применяемый в аналитической химии кислотно-основный индикатор метиловый оранжевый, который получается

по реакции сочетания диазотированной сульфаниловой кислоты с диметиланилином:

$$HO_3S-C_6H_4-N{\equiv}N^+ \; [Cl^- + H]-C_6H_4-N(CH_3)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HO_3S-C_6H_4-N{=}N-C_6H_4-N(CH_3)_2 + HCl$$

метиловый оранжевый

В отличие от солей диазония, азосоединения $R-N{=}N-R'$ очень устойчивы. Так, простейшее азосоединение — **азобензол** $C_6H_5-N{=}N-C_6H_5$ (оранжево-красные кристаллы) химически почти инертен. При гидрировании азосоединения переходят в соответствующие гидразосоединения, например из азобензола получается **гидразобензол** $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$.

На реакции азосочетания основан процесс **диазотипии** — одного из видов бессеребряной фотографии, служащий для оперативного копирования документов, выполненных на полупрозрачном материале. Диазобумага (светокопировальная бумага) имеет покрытие, чувствительное к ультрафиолетовой и фиолетово-синей областям видимого спектра. В состав покрытия входит диазокомпонент, который, в отличие от соли диазония, находится в более стабильной форме хинондиазида (формулу см. ниже). В качестве второго реагента для азосочетания берут α-нафтолсульфокислоту, ее соли или другие компоненты (что влияет на цветовой оттенок позитива). На экспонированных участках бумаги диазокомпонент разлагается с выделением N_2, а на оставшихся незасвеченными участках протекает реакция азосочетания и образуется окрашенное азокрасителем изображение («синька», хотя чаще окраска имеет коричневый оттенок, реже — синий, фиолетовый или черный). Для предотвращения самопроизвольного азосочетания в состав покрытия вводят стабилизатор (лимонную или винную кислоты). Хинондиазиды получают диазотированием 4-аминофенола и его производных:

$$HO-C_6H_4-NH_2 \xrightarrow[HCl]{HNO_2} [HO-C_6H_4-N{\equiv}N]^+ Cl^- \xrightarrow{-HCl} O{=}C_6H_4{<}\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$$

хинондиазид

Точное строение хинондиазидов еще не установлено.

39. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероциклические соединения содержат в молекулах различные циклы, составленные не только из атомов углерода, но из атомов других элементов (гетероатомов), чаще всего это N, O и S. Наиболее устойчивы пяти- и шестичленные циклы, особенно ненасыщенные.

Строго говоря, вещество будет гетероциклическим и в том случае, когда оно получено в результате превращений алифатических или карбоциклических соединений (гетероциклы всегда предельные), например:

$$\begin{matrix}H_2C-CO\\ |\quad\;\; \backslash\\ |\quad\;\;\; O\\ |\quad\;\; /\\ H_2C-CO\end{matrix} \qquad C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\ \;\;\;\;\;\;>O\\ CO\end{matrix} \qquad \begin{matrix}H_2C-CH_2\\ \backslash\;\;/\\ O\end{matrix}$$

ангидрид янтарной кислоты | ангидрид фталевой кислоты | этиленоксид

или когда оно представляет собой циклическую форму углеводов.

39.1. ПРОСТЕЙШИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

Формулы и названия простейших гетероциклических соединений:

фуран   тиофен   пиррол   пиразол   имидазол

пиридин   пиридазин   пиримидин   пиразин

пиран   индол   хинолин   акридин

пирролидин   фуральдегид-2   тетрагидрофуран   пиразолон-5

антипирин   амидопирин   пурин   мочевая кислота

кофеин   теобромин

меламин   аллоксан

Номенклатура. При построении *систематических названий* кольцевых систем используется название соответствующего карбоциклического углеводорода (при этом необходимо принимать во внимание двойные связи) и следующие приставки для гетероатомов: N — **аза**, S — **тиа** и O — **окса**. При наличии различных гетероатомов соблюдается порядок их указания: O—S—N.

Примеры систематических названий гетероциклов:

пиридин — азабензол

фуран — оксациклопентадиен-2,4

пиразол — 1,2-диазациклопентадиен-2,4

этиленоксид — оксациклопропан

Нумерацию атомов в гетероциклах (для систематизации названий продуктов замещения) начинают в моноциклических соединениях с гетероатома (цифра 1). При нескольких гетероатомах нумеруют первым O, затем S, NH и N, причем необходимо следить за тем, чтобы они получили наименьшие цифры (смежные гетероатомы отмечают цифрами 1 и 2).

Примеры.

```
        4                   4        3
 5    CH 3                 HC———————CCH3
 HC⁄   ⟍CCl                ‖        ‖
 ‖       |                 HC⟍    ⁄N
 HC⟍   ⫽CH                 5   NH 2
 6    N   2                     1
      1
```

3-хлорпиридин (3-хлоразабензол)

3-метилпиразол (3-метил-1,2-диазациклопентадиен-2,4)

Химические свойства. Многие гетероциклические соединения (из приведенных выше — все непредельные, кроме пирана) по свойствам подобны ароматическим системам (бензолу, его аналогам и производным). Они присоединяют водород и галогены, легко нитруются и т. д. В целом подвижность атомов H велика из-за присутствия гетероатома в молекуле, нарушающего равномерное распределение электронной плотности по сравнению с родовым незамещенным алифатическим или карбоциклическим углеводородом. Поэтому гетероциклы легко реагируют как с электрофильными, так и с нуклеофильными реагентами.

Отдельные представители. Пиррол C_4H_5N — бесцветная жидкость с приятным запахом, т. кип. 130 °C; на воздухе в результате осмоления постепенно принимает коричневую окраску. Качественной реакцией на пиррол является окрашивание в нем в красный цвет сосновой лучины, предварительно пропитанной хлороводородной кислотой и высушенной. Циклическая пиррольная система встречается в гемоглобине — веществе, окрашивающем кровь, в хлорофилле — веществе, окрашивающем листья, и в билирубине — веществе, окрашивающем желчь.

Полностью гидрированный пиррол — это **пирролидин** C_4H_9N. Производными пирролидина являются составные части белка — пролин и гидроксипролин, а также алкалоиды никотин, кокаин и атропин (см. 39.2).

Фуран C_4H_4O — бесцветная, легко летучая жидкость с запахом хлороформа, т. кип. 32 °C. Подобно пирролу окрашивает сосновую лучину (но в зеленый цвет). В молекулах углеводов с пятичленными циклами (фуранозы) лежит фурановая система (см. 36.1).

Важнейшее производное фурана — это **фуральдегид-2** (фурфураль, 2-формилфуран) $C_4H_3O—CHO$, который до сих пор чаще именуется по-старому фурфуролом, хотя он относится к классу альдегидов, а не спиртов. Фурфураль — бесцветная жидкость с запахом свежего хлеба, т. кип. 161,6 °C. Отго-

няется при нагревании пентоз с разбавленными кислотами. В промышленности фурфураль получают переработкой отрубей, кукурузных початков, рисовой шелухи, хлопковых коробочек и других отходов сельского хозяйства. При восстановлении фурфураля образуется **фурфуриловый спирт** $C_4H_3O—CH_2OH$, а при окислении — **пирослизевая кислота** (фуранкарбоновая-2 кислота) $C_4H_3O—COOH$.

Тетрагидрофуран (оксолан, ТГФ) C_4H_8O — жидкость, т. кип. 66 °С. Получается при полном каталитическом (Ni-, Os- или Pd-катализаторы) гидрировании фурана при 80—140 °С. Широко применяется как растворитель, в частности, для поливинилхлорида, а также служит сырьем для получения уретановых эластомеров.

Тиофен C_4H_4S — жидкость с очень сильным запахом, т. кип. 84 °С. По физическим и химическим свойствам напоминает бензол, хотя и несколько активнее его. Содержится (0,1—0,2 %) в продукте коксования каменного угля — техническом бензоле.

Изомерные соединения — **пиразол** (1,2-диазол) и **имидазол** (1,3-диазол, глиоксалин) $C_3H_4N_2$ — белые кристаллы. Они являются промежуточными продуктами в синтезе таких лекарственных средств (обезболивающих, жаропонижающих и противовоспалительных), как **антипирин** (2,3-диметил-1-фенилпиразолон-5) $C_{11}H_{12}N_2O$ и **амидопирин** (пирамидон; 2,3-диметил-4-диметиламино-1-фенилпиразолон-5) $C_{13}H_{17}N_3O$, которые относятся к производным одного и того же кетона **пиразолона-5** (2-пиразолин-5-он) $C_3H_4N_2O$. Имидазольный цикл является составной частью **пурина** $C_5H_4N_4$ — структурного фрагмента многих природных веществ, в частности мочевой кислоты, кофеина и теобромина.

Мочевая кислота (2,6,8-триоксопурин) $C_5H_4N_4O_3$ — белый кристаллический порошок без запаха. Соли и сложные эфиры этой кислоты называются **уратами**. Мочевая кислота содержится в тканях (мозг, печень, кровь), моче и поте млекопитающих. При некоторых нарушениях обмена веществ она накапливается в виде уратов в организме (камни в почках и в мочевом пузыре, подагрические отложения в суставах).

Кофеин (теин; 1,3,7-триметилксантин) $C_8H_{10}N_4O_2$ — один из распространенных алкалоидов (см. 39.2), представляющий собой белый кристаллический порошок, без запаха и горький на вкус, т. пл. 236 °С. При нагревании сублимируется. Кофеин содержится в листьях чая (до 5 %), в зернах кофе (до 1—1,5 %) и в орехах кола. Получают из природного сырья и синтетическим способом. Сильный стимулятор центральной нервной системы.

Теобромин (3,7-диметилксантин) $C_7H_8N_4O_2$ — белый кристаллический порошок без запаха. Так же, как и кофеин, является алкалоидом. Содержится в бобах какао (до 1,8 %) и в листьях чая, применяется как спазмолитическое и сосудорасширяющее средство.

Пиридин C_5H_5N — бесцветная жидкость со своеобразным проникающим запахом, т. кип. 115,6 °С. Неограниченно смешивается с водой. Пиридин содержится в каменноугольной смоле, а также в продуктах сухой перегонки древесины, костей и торфа. Обладает одновременно ароматическими и оснóвными свойствами. Так, подобно бензолу, пиридин вступает в реакции нуклео-

фильного и электрофильного замещения; с неорганическими кислотами образуются устойчивые соли пиридиния, например

$$\left[\begin{array}{c} HC{=}CH \\ HC\diagup \quad \diagdown NH \\ HC{-}CH \end{array}\right]^+ Cl^-$$

пиридинийхлорид

Используется как растворитель и сырье для синтеза красителей, пестицидов и лекарственных средств.

К производным пиридина относятся изомерные **пиколины** (α-, β- и γ-метилпиридины) C_6H_7N, **лутидины** (диметилпиридины, шесть изомеров) C_7H_9N и **коллидины** (триметилпиридины, пять изомеров) $C_8H_{11}N$, а также полностью гидрированный пиридин — **пиперидин** $C_5H_{11}N$. Эти производные проявляют более сильные оснóвные свойства в водном растворе, чем сам пиридин. Циклы пиридина и пиперидина найдены в составе таких алкалоидов, как никотин, кониин и пиперин (см. 39.2).

Пиран (4*H*-пиран) C_5H_6O — бесцветная жидкость, т. кип. 84 °С. Малоустойчив уже при комнатной температуре и известен главным образом в виде структурных фрагментов многих природных соединений, например антоцианов, придающих окраску цветам и плодам; в основе углеводов с шестичленными циклами (пиранозы) лежат пирановые системы (см. 36.2).

Индол (бензо[*b*]пиррол) C_8H_7N — твердое вещество; его присутствием, наряду со скатолом (β-метилиндолом), объясняется неприятный запах фекалий. Довольно значительные количества индола (2—2,5 %) содержатся в каменноугольной смоле, а также жасминовом масле и некоторых цветах (белой акации, померанца и др.). Индол является структурным фрагментом известной природной синей краски — индиго.

Хинолин (бензопиридин) C_9H_7N — бесцветная, на воздухе постепенно буреющая жидкость, т. кип. 238 °С. Содержится в каменноугольной смоле и по свойствам напоминает пиридин. Служит технологическим сырьем для синтеза цианиновых красителей и лекарственных средств. Трициклический **акридин** (дибензопиридин) $C_{13}H_9N$ — светло-желтые кристаллы, химически очень устойчивые. Акридин так же, как и хинолин, содержится в каменноугольной смоле. Его применяют для синтеза противомалярийных лекарственных препаратов.

Меламин (цианурамид; 2,4,6-триамино-1,3,5-триазин) $C_3N_3(NH_2)_3$ — белый кристаллический порошок. Хорошо растворим в горячей воде, при нагревании сублимируется. В промышленности меламин получают пиролизом карбамида при 350—400 °С:

$$6CO(NH_2)_2 \longrightarrow C_3N_3(NH_2)_3 + 3CO_2 + 6NH_3$$

Применяют для производства меламино-формальдегидных смол и пластмасс.

Аллоксан (*N*,*N'*-мезоксалилкарбамид) $(CO)_4(NH)_2$ — желтое кристаллическое вещество, т. пл. 256 °С. Хорошо растворим в воде. Аллоксан является циклическим уреидом мезоксалевой кислоты HOOC—CO—COOH, известной

только в виде моногидрата. Аллоксан получают из мочевой кислоты при действии сильных окислителей. Вследствие того что аллоксан окрашивает кожу в интенсивно-красный цвет, он используется как компонент губной помады.

39.2. АЛКАЛОИДЫ

Алкалоиды — азотсодержащие гетероциклические вещества природного (чаще растительного) происхождения. Все алкалоиды из-за наличия атома азота в цикле обладают осно́вными свойствами. Известно около 3000 алкалоидов; особенно богаты ими растения семейств бобовых, маковых, пасленовых, лютиковых, маревых, сложноцветных. Большинство алкалоидов — белые твердые вещества, лишь некоторые — бесцветные жидкости при комнатной температуре. *Очень ядовиты.* Многие алкалоиды в малых дозах обладают лекарственным действием; для распространенных алкалоидов разработаны синтетические методы получения.

Формулы и названия важнейших алкалоидов:

никотин

кониин

хинин

атропин

кокаин

Морфин

иохимбин

стрихнин

тубокурарин

N,*N*-диэтиллизергамид

пиперин

Отдельные представители. Никотин [3-(*N*-метилпирролидил-2) пиридин] $C_{10}H_{14}N_2$ — бесцветная, окрашивающаяся на воздухе в бурый цвет, маслянистая жидкость с запахом табака и едкая на вкус. Содержится в листьях и семенах табака (0,6—0,9 %) и других пасленовых растений. Никотин извлекают экстракцией органическими растворителями из отходов табачного производства после обработки их гашеной известью. Очень ядовит, действует на центральную и периферийную нервную систему (одна сигарета содержит 12—15 мг никотина, 30—50 % которого попадает в дым; смертельная доза для человека — 50—100 мг никотина). Применяется как инсектицид и как наружное средство в ветеринарии.

Кониин (2-пропилпиперидин) $C_8H_{17}N$ — маслянистая жидкость с резким запахом. Содержится (до 1 %) в некоторых травах семейства зонтичных — вех, болиголов и др. Очень ядовит (смертельная доза для человека — 100—150 мг). В медицине не используется.

Пиперин $C_{17}H_{19}NO_3$ — кристаллическое вещество. Содержится во многих видах перца (в черном перце до 9 %). При щелочном гидролизе распадается с образованием, в частности, пиперидина.

Атропин $C_{17}H_{23}NO_3$ — кристаллы, горькие на вкус. Содержится (0,1—0,3 %) в различных пасленовых растениях (белладонна, дурман, белена и др.). Атропин — сильный яд (смертельная доза для человека $\approx$100 мг). Применяется в медицине как противоспазматическое, расширяющее зрачок глаза и болеутоляющее средство.

Кокаин $C_{17}H_{21}NO_4$ — кристаллическое вещество. Вместе с другими родственными ему веществами является составной частью листьев кустарника

кока. Используется в медицине как местное анестезирующее средство; в больших количествах — яд (наркотик).

Хинин $C_{20}H_{24}N_2O_2$— аморфный порошок с очень горьким вкусом; впервые выделен из коры хинного дерева, полный синтез хинина осуществлен в 1944—1945 гг. Использовался (до обнаружения более эффективных средств) для лечения малярии; в химическом анализе применяется как адсорбционный индикатор. Кислые растворы хинина обладают интенсивно-голубой флуоресценцией.

Морфин (морфий) $C_{17}H_{19}NO_3$ — главный алкалоид опия (млечного сока несозревших плодов мака, содержание в нем морфина достигает 10 %). Существует в виде кристаллического моногидрата, мало растворимого в воде. Синтез морфина осуществлен в 1952 г. Морфин — сильный яд (наркотик); в медицине используется как сильное болеутоляющее и снотворное средство.

Кодеин $C_{18}H_{21}NO_3$ — алкалоид, также содержащийся в опии (0,2—1,2 %). Молекула кодеина отличается от молекулы морфина тем, что гидроксильная группа в бензольном кольце замещена на группу $—OCH_3$, т. е. кодеин — это простой метиловый эфир морфина. Наркотические свойства кодеина значительно слабее, чем у морфина; применяется в медицине как успокаивающее средство.

Подобно кодеину используется в медицине **диацетилморфин** (героин) — сложный эфир уксусной кислоты и морфина; в больших дозах героин оказывает сильное наркотическое действие.

Тубокурарин $C_{38}H_{41}Cl_2N_2O_6$ — один из главных алкалоидов яда кураре; содержится в виде соли замещенного аммонийного основания; вызывает паралич скелетной мускулатуры. Тубокурарин и его синтетические аналоги применяются в медицине для расслабления мышц при операциях.

Иохимбин (квебрахин) $C_{21}H_{26}N_2O_3$ — алкалоид, содержащийся в коре деревьев семейств мареновых и кутровых. Сильно ядовит. Используется в медицине; в малых дозах снижает кровяное давление и возбуждает дыхание.

Стрихнин $C_{21}H_{22}N_2O_2$ — белые кристаллы. Мало растворим в воде и диэтиловом эфире, лучше — в этаноле, бензоле и хлороформе. Водный раствор стрихнина имеет щелочную реакцию и очень горький вкус. Этот алкалоид выделяют из семян чилибухи (содержание до 1—3 %). В больших дозах стрихнин — очень сильный судорожный яд, смертельная доза для человека 30 мг. Экстракт стрихнина — тонизирующее средство при заболеваниях нервной системы.

***N,N*-Диэтиллизергамид** (препарат ЛСД) — кристаллическое вещество. Может быть получен из природного алкалоида спорыньи — лизергиновой кислоты $C_{10}H_{16}N_2O_2$ (диамидом которой он является) или синтезирован искусственно. Обладает сильным и длительным галлюциногенным действием. Применяется в медицине для лечения шизофрении.

40. БИОХИМИЧЕСКИЕ КЛАССЫ ВЕЩЕСТВ

К биологически важным химическим веществам относятся углеводы (см. разд. 36) и жиры (см. 34.6), которые служат живым организмам внешними источниками энергии. Помимо них, основными химическими компонентами клеток и участниками биохимических процессов являются белки, нуклеиновые кислоты, витамины, гормоны, ферменты, а также стероиды, антибиотики.

40.1. БЕЛКИ

Состав, структура и свойства

Белки (белковые вещества) — макромолекулярные природные соединения (биополимеры), структурную основу которых составляют полипептидные цепи, построенные из остатков α-аминокарбоновых кислот.

Белки содержат обязательно элементы C, H, N и O, почти всегда S, часто P, реже Fe, Cu, Zn и др.

По составу белки разделяют на

протеины — простые белки, состоящие только из остатков аминокислот;

протеиды — сложные белки, состоящие из остатков аминокислот и различных небелковых веществ (*простетические группы*) типа нуклеиновых кислот, полисахаридов, ортофосфорной кислоты, липидов, пигментов, катионов металлов, витаминов и др.

Число остатков аминокислот в молекулах белков изменяется от 10^2 до 10^5, что отвечает относительной молекулярной массе 10^4—10^7 а. е. м.

Образование макромолекул протеинов, т. е. связывание молекул аминокислот в длинные цепи, происходит при участии группы —COOH одной молекулы и группы $—NH_2$ другой молекулы

$$\cdots—C(=O)—OH + H—N(H)—\cdots \xrightarrow{-H_2O} \cdots—\underset{}{C}(=O)—N(H)—\cdots$$

При этом формируются *пептидные связи*, включающие кетоимидные группировки —CO—NH—. Образующиеся соединения называются **пептидами**; олигопептиды включают до 10 остатков аминокислот (дипептиды, трипептиды и т. д.), а полипептиды — более 10 остатков. Полипептиды со степенью конденсации 100 и выше — это и есть белки. Кроме пептидных связей протеины включают небольшое число других (непептидных) звеньев типа дисульфидных —S—S—.

При описании строения белков различают четыре уровня их морфологической организации — четыре структуры:

первичная структура — это последовательность чередования остатков аминокислот в полипептидной цепи;

вторичная структура — форма полипептидной цепи, которая может быть вытянутой в нити, свернутой в клубок или скрученной в спираль;

третичная структура — пространственное расположение полипептидной цепи, определяющее ее конфигурацию;

четвертичная структура — расположение в пространстве нескольких полипептидных цепей в макромолекуле белка.

П р и м е р. Молекула гемоглобина состоит из полипептидных цепей (первичная структура), закрученных в спирали (вторичная структура), которые, в свою очередь, свернуты в клубок (третичная структура) и объединены по четыре (четвертичная структура).

Устойчивость белков очень различна, одни белки очень неустойчивы (некоторые змеиные яды разрушаются уже при встряхивании растворов), дру-

гие, наоборот, обнаруживают высокую устойчивость (роговые вещества). Известны белки, нерастворимые в воде, и белки, образующие коллоидные растворы. Из таких растворов при добавлении солей (хлорида натрия, сульфата аммония) или при достижении определенного значения pH белки осаждаются о б р а т и м о. При нагревании или при обработке сильными кислотами происходит н е о б р а т и м о е разрушение белка — денатурация, связанное с изменением вторичной, третичной и четвертичной структур; при этом биологическая активность белка полностью теряется. Белковые вещества в растворе оптически активны.

Важнейшее химическое свойство белков — способность к гидролизу, который может протекать при нагревании с сильными кислотами или с щелочами (кислотно-основный гидролиз) и под действием ферментов (ферментативный гидролиз). Гидролиз приводит к распаду полипептидных связей с образованием свободных аминокислот. Ферменты, разрушающие пептидные связи (протеазы), обладают обычно селективным действием — разрушают связи только между остатками определенных аминокислот, так что при гидролизе с участием одного из ферментов могут образоваться вместо отдельных аминокислот высокомолекулярные продукты.

В состав белков входят различные функциональные группы, которые способны участвовать во многих органических процессах — реакциях окисления-восстановления, алкилирования, арилирования, ацилирования, этерификации, галогенирования, нитрования, диазотирования, азосочетания и др. Характерные цветные реакции, которые используют для обнаружения белков:

а) биуретовая реакция на пептидные связи — действие разбавленного раствора сульфата меди(II) на слабощелочной раствор белка, сопровождающееся появлением фиолетово-синей окраски раствора, что обусловлено комплексообразованием между медью(II) и полипептидами;

б) ксантопротеиновая реакция на ароматические и гетероядерные циклы — действие концентрированной азотной кислоты с появлением желтой окраски; окраска объясняется протеканием нитрования циклов и образованием нитросоединений остатками аминокислот;

в) реакция Миллона — действие на белок реактива Миллона — раствора $Hg(NO_3)_2$ и $Hg_2(NO_3)_2$ в разбавленной HNO_3, содержащей примесь HNO_2, — с появлением красно-коричневой окраски, которая обусловлена образованием пептидных солей ртути.

Физиологическое значение белков трудно переоценить; не случайно их называют «носителями жизни». Белки — основной материал, из которого построен живой организм, т. е. протоплазма каждой живой клетки. Особый класс белков образуют биологические катализаторы — ферменты (см. 40.5); белковую природу имеет также часть гормонов (см. 40.4). Склеропротеины служат живым организмам для создания органов защиты (рога) или теплоизоляции (перьевой или волосяной покров).

Запас всех белков в живых организмах должен постоянно возобновляться, поэтому белки — важнейшие питательные вещества. Пищевая ценность белков зависит от их состава, т. е. от содержания в них незаменимых (не синтезируемых самим организмом) аминокислот; обычно животные белки считаются для человека более важными, чем растительные.

Таблица 47. Аминокислоты, входящие в состав белков

Формула	Название	Условное обозначение
Алифатические моноаминомонокарбоновые кислоты		
$CH_2(NH_2)—COOH$	Глицин	Gly
$CH_3—CH(NH_2)—COOH$	Аланин	Ala
$CH_3—CH(CH_3)—CH(NH_2)—COOH$	Валин	Val
$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH(NH_2)—COOH$	Лейцин	Leu
$CH_3—CH_2—CH(CH_3)—CH(NH_2)—COOH$	Изолейцин	Ile
$CH_2(OH)—CH(NH_2)—COOH$	Серин	Ser
$CH_3—CH(OH)—CH(NH_2)—COOH$	Треонин	Thr
$CH_2(SH)—CH(NH_2)—COOH$	Цистеин	Cys
$HOOC—CH(NH_2)—CH_2—S—S—CH_2—CH(NH_2)—COOH$	Цистин	Cys-Cys
$CH_2(SCH_3)—CH_2—CH(NH_2)—COOH$	Метионин	Met
Алифатические моноаминодикарбоновые кислоты и их моноамиды		
$HOOC—CH_2—CH(NH_2)—COOH$	Аспарагиновая кислота	Asp
$H_2N(O)C—CH_2—CH(NH_2)—COOH$	Аспарагин	Asn
$HOOC—(CH_2)_2—CH(NH_2)—COOH$	Глутаминовая кислота	Glu
$H_2NOC—(CH_2)_2—CH(NH_2)—COOH$	Глутамин	Gln
Алифатические диаминомонокарбоновые кислоты		
$H_2N—(CH_2)_4—CH(NH_2)—COOH$	Лизин	Lys
$H_2N—C(=NH)—NH—(CH_2)_3—CH(NH_2)—COOH$	Аргинин	Arg
Ароматические аминокислоты		
$C_6H_5—CH_2—CH(NH_2)—COOH$	Фенилаланин	Phe
$HO—C_6H_4—CH_2—CH(NH_2)—COOH$	Тирозин	Tyr
Гетероциклические аминокислоты		
HN——CH—COOH | | H_2C ⟍ ⟋ CH_2 CH_2	Пролин	Pro
HN——CH—COOH | | H_2C ⟍ ⟋ CH_2 CHOH	Гидроксипролин	Hyp

Формула	Название	Условное обозначение
(индол-3-ил)$—CH_2—CH(NH_2)—COOH$	Триптофан	Trp
(имидазол-4-ил)$—CH_2—CH(NH_2)—COOH$	Гистидин	His

Природные аминокислоты

Аминокислоты — «элементарные» единицы всех белков. Природные аминокарбоновые кислоты содержат аминогруппу в положении (2)

$$\underset{2}{RCH}(NH_2)—\underset{1}{COOH}$$

Таким образом, обе функциональные группы $—COOH$ и $—NH_2$ присоединены к одному атому углерода.

Формулы и названия природных 2-аминокислот указаны в табл. 47.

За исключением глицина, все природные аминокислоты оптически активные и практически всегда левовращающие (*L*-, или *S*-ряд).

При биологическом синтезе белка в полипептидную цепь включаются остатки 20 аминокислот (в порядке, задаваемом генетическим кодом организма), а также их производных. Среди них есть такие, которые не синтезируются или синтезируются в недостаточном количестве самим организмом и вводятся в организм вместе с пищей; эти вещества называются *незаменимыми аминокислотами.* К ним относятся (указаны в порядке уменьшающейся для человека потребности) лейцин, лизин, валин, фенилаланин, метионин, гистидин, триптофан, аргинин, треонин, изолейцин.

Протеины

Глобулины — слабокислотные белки, не растворимые в воде, но хорошо растворимые в разбавленных нейтральных растворах солей (таких как 5 %-ый раствор хлорида натрия) и в растворах щелочей. Обратимо осаждаются из раствора при его насыщении сульфатом аммония (до 50 %). Содержатся в бобовых и злаковых растениях (главнейшие источники растительных белков для человека), в плазме крови (серумглобулин, фибриноген), в тканях (клеточный глобулин), молоке (лактоглобулин) и яйцах (овоглобулин).

Альбумины — нейтральные белки, растворимые в воде и полунасыщенном растворе сульфата аммония. Обратимо осаждаются в насыщенном растворе сульфата аммония. Содержат мало остатков глицина (не более 2 %),

но богаты серосодержащими и дикарбоновыми аминокислотами. Встречаются вместе с глобулинами, например, в виде серум-, лакт- и овальбумина соответственно в плазме крови, в молоке и яйцах. Сильно ядовитым является альбумин рицин, содержащийся в семенах клещевины (источник касторового масла).

Гистоны — белки основного характера, растворимые в разбавленных растворах кислот и щелочей; осаждаются этанолом. Содержатся в клеточных ядрах, где они слабо связаны с нуклеиновыми кислотами.

Проламины (глиадины) и **глутелины** — белки семян злаковых растений, растворимые в 50—80 %-ом этаноле. Образуют важную для выпечки хлеба клейковину (глютен) в злаковой муке.

Склеропротеины — органические вещества, входящие в состав твердых тканей человека и животных (ногти, рога, копыта и т. д.). Нерастворимы в разбавленных растворах кислот и щелочей, устойчивы к действию некоторых ферментов, механически прочные. К склеропротеинам относятся также *коллагены* и *кератины*. Коллагены содержатся в соединительных тканях и коже животных. При длительном нагревании в воде они образуют желатину. Кератины составляют основу рогового слоя волос, перьев и т. п., в них высоко содержание цистина и, следовательно, серы.

Фиброины содержатся в нитях натурального шелка.

К протеинам относятся **спонгин и 3,5-динодтирозин,** встречающиеся в морских губках и кораллах; эти белки еще мало изучены.

Протеиды

Протеиды классифицируют по химической природе простетической (небелковой) группы.

Нуклепротеиды, простетическая группа — нуклеиновые кислоты, содержатся в клеточных ядрах и плазме животных и растений; в хромосомах именно они являются носителями генетической информации (см. ниже). Протеиды вирусов — это главная, а часто единственная их составная часть.

Фосфопротеиды, простетическая группа — ортофосфорная кислота H_3PO_4, содержатся в молоке (белок казеин) и яичном желтке (вителлин). Казеин в молоке находится в виде хорошо растворимой кальциевой соли, при подкислении молока образующаяся молочная кислота связывает ионы Ca^{2+}, а казеин, мало растворимый в воде, выпадает в осадок.

Гликопротеиды, простетическая группа — углеводы, составляют широкую группу белков. Из них мукополисахариды распространены в животных соединительных тканях, в печени, легких и в слизистых секретах, а также в микроорганизмах. Биологически ценным гликопротеидом является гепарин, который задерживает свертывание крови, применяется как стабилизатор крови при ее переливании; его выделяют из печени и легких крупного рогатого скота.

Хромопротеиды, простетическая группа — красители, содержатся, например, в крови (красный гемоглобин) и в мышцах позвоночных животных и человека (красный миоглобин). В состав гемоглобина и миоглобина в качестве хромофорной компоненты входит так называемый *гем* — порфириновый комп-

лекс Fe^{2+} (см. также 27.2 и 41.1). В растениях имеется магнийсодержащий хлоропластин, в котором зеленой компонентой является хлорофилл.

К протеидам принадлежат также некоторые ферменты (в частности, с витаминами в качестве небелковых групп, см. 40.5) и гормоны (см. 40.4).

40.2. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Нуклеиновые кислоты — макромолекулярные соединения (полинуклеотиды), построенные из остатков гетероциклических оснований, моносахаридов и ортофосфорной кислоты, соединенных по схеме:

```
  Основание       O    Основание        O    Основание
  |               ||   |                ||   |
…—Моносахарид—O—P—O—Моносахарид—O—P—O—Моносахарид—…
                  |                     |    \_________/
                  OH                    HO    нуклеозид
 \_______________________/
        нуклеотид
```

Мономерное звено нуклеиновых кислот — **нуклеотид** — состоит из основания, моносахарида и H_3PO_4; в составе нуклеотида различают еще **нуклеозид** — фрагмент, включающий основание и моносахарид (получается в результате отщепления от нуклеотида фосфорной кислоты).

В состав нуклеиновых кислотах входят следующие гетероциклические основания:

аденин (6-аминопурин)

гуанин (2-амино-6-гидрокси-пурин)

тимин (2,6-дигидрокси-5-метилпиримидин)

урацил (2,6-дигидрокси-пиримидин)

цитозин (6-амино-2-гидрокси-пиримидин)

Из них аденин и гуанин — производные пурина, а тимин, урацил и цитозин — производные пиримидина (см. 39.1). Все эти основания — белые твердые вещества.

В зависимости от природы нуклеозида различают рибо- и дезоксирибонуклеиновые кислоты. **Рибонуклеиновые кислоты** (РНК) в качестве моносахарида содержат пентозу — *D*-рибозу $C_5H_{10}O_5$ (см. 36.1), а в качестве оснований — аденин, гуанин, цитозин и урацил. **Дезоксирибонуклеиновые кислоты** (ДНК) в качестве моносахарида содержат тетрозу — *D*-2-дезоксирибозу $C_5H_{10}O_4$, а в качестве оснований — аденин, гуанин, цитозин и тимин. Много-

численные РНК и ДНК различаются последовательностью чередования оснований.

Структурная единица молекулы РНК:

Гетероциклическое основание всегда присоединяется к атому С в положении (1) пятичленного цикла моносахарида; эфирные связи, образуемые фосфорной кислотой, соединяют атом С в положении (3) цикла данного нуклеозида с атомом С в положении (5) цикла последующего нуклеозида. Отличие ДНК от РНК состоит в том, что в ДНК у атома С в положении (2) вместо группы ОН стоит атом Н.

Пространственная структура нуклеиновых кислот соответствует ансамблю двух полинуклеотидных цепей, закрученных в двойную спираль, при этом остаток гуанина одной цепи находится напротив остатка цитозина другой цепи, и одновременно напротив друг друга располагаются остатки аденина и тимина (или урацила). При нагревании раствора нуклеиновой кислоты спираль разворачивается и цепи разъединяются.

Нуклеиновые кислоты представляют собой белые или светло-желтые твердые вещества, мало растворимые в воде, но переходящие в водный раствор щелочей за счет солеобразования.

Физиологическое значение нуклеиновых кислот огромно; они содержатся во всех клетках как в свободном, так и в связанном с белками состоянии; многие вирусы почти полностью состоят из нуклеотидов. Именно нуклеиновые кислоты управляют биосинтезом протеинов из аминокислот. ДНК служат хранителями и источниками генетической информации (генетического кода) и способны к точному копированию (воссозданию) самих себя. В ДНК заложена своего рода программа для синтеза различных РНК, которые, в свою очередь, служат матрицами для синтеза белков.

40.3. ВИТАМИНЫ

Витамины — органические биологически активные вещества, необходимые для нормальной жизнедеятельности человека и животных; они играют решающую роль в обмене веществ. Витамины не синтезируются в организме или синтезируются в недостаточном количестве. Поступление их (или предшественников — *провитаминов*) в организм осуществляется с растительной и животной

пищей. Большинство витаминов участвует в обмене веществ, входя в состав более чем 100 ферментов или коферментов (см. 40.5). При недостаточном количестве витаминов в организме развиваются болезненные состояния — авитаминоз и гиповитаминоз. При их избытке также нарушается нормальное функционирование организма; так, избыток витаминов групп A, D и K вызывает интоксикацию — гипервитаминоз. К настоящему времени известно более 20 природных витаминов и синтезировано много их искусственных аналогов.

Все витамины делят на *жирорастворимые* (только группы витаминов A, D, E и K) и *водорастворимые* (группы витаминов B, C, PP и др.). Иногда одной буквой обозначаются несколько веществ или их смеси.

Формулы важнейших витаминов:

H_3C, CH_3, CH_3 (цикл) $-CH{=}CH{-}C(CH_3){=}CH{-}CH{=}CH{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2OH$

витамин A_1

H_2C, CH_3, HO, R

для D_2 $R = -CH(CH_3){-}CH{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH(CH_3)_2$

для D_3 $R = -CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3)_2$

витамины D

H_3C, H_3C, HO, CH_3, O, CH_3 $-(-CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-})_3{-}CH_3$

витамин E

O, O, CH_3 $-CH_2{-}CH{=}C(CH_3){-}(CH_2)_3{-}[-CH(CH_3){-}(CH_2)_3{-}]_2{-}CH(CH_3)_2$

витамин K_1

Cl^-

N, N, H_3C, NH_2, $-CH_2{-}\overset{+}{N}$, S, CH_3, CH_2CH_2OH

витамин B_1

витамин B_2

витамин B_6
(пиридоксин)

никотиновая кислота

никотинамид

витамин PP

$CH_2(OH){-}C(CH_3)_2{-}CH(OH){-}CO{-}NH{-}CH_2{-}CH_2COOH$

витамин B_3

витамин B_C

витамин C

витамин H

Витамин A_1 (ретинол, аксерофтол) — желтоватые кристаллы. Окисляется кислородом воздуха, но устойчив к нагреванию (пищи). Содержится в молоке, сливочном масле, яичном желтке и рыбьем жире; синтезируется в промышленном масштабе. Недостаток витамина A_1 (гиповитаминоз по A_1) в организме ведет к ослаблению адаптации к темноте (ночная слепота) и снижению сопротивляемости к инфекциям. Провитаминами служат природные каротиноиды (см. 41.1), присутствующие во многих растениях (морковь и др.).

Витамины группы D (кальциферолы) — **витамин D_2** (эргокальциферол) и **витамин D_3** (холекальциферол) представляют собой белые кристаллические вещества, устойчивые к действию кислорода воздуха и нагреванию. При авитаминозе детского организма нарушается обмен кальция и развивается костный рахит. Провитаминами служат соответственно эргостерин и

7-дегидрохолестерин; первый из них содержится в молоке и молочных продуктах, а второй образуется в самом организме из поступающего с пищей холестерина (см. 40.6). Оба провитамина находятся в коже и на солнечном свету или при УФ-облучении переходят в витамины группы D.

Из витаминов группы E (токоферолы) наиболее физиологически активен **витамин E** (α-токоферол) — бело-желтоватая маслянистая жидкость; не разрушается при варке пищи. В природе токоферолы синтезируются в растениях; наиболее богаты ими масла зародышей пшеницы, кукурузы, хлопка, сои. При недостатке витамина E нарушается нормальное развитие эмбриона, возникают мышечная дистрофия и болезни печени. Витамин E используют в лечебных целях, а также как антиоксидант, стабилизирующий препараты витаминов A, D и витаминов группы F — группы незаменимых жирных кислот.

Витамины группы K (производные нафтохинона) также многочисленны; среди них **витамин K_1** (филлохинон) — светло-желтое, устойчивое к нагреванию масло. Витамины группы K содержатся в зеленых растениях и синтезируются бактериями. При недостатке этих витаминов нарушается свертывание крови и развивается диатез. Потребность человека в витаминах группы K обеспечивается их синтезом кишечной микрофлорой. При гиповитаминозе разрушаются эритроциты.

Витамин B_1 (тиамин, аневрин) — белые кристаллы, неустойчив к нагреванию при варке пищи. Содержится только в растениях и микроорганизмах, особенно богаты витамином B_1 зародыши пшеницы и дрожжи. При авитаминозе по B_1 нарушается углеводный обмен и развивается периферийный полиневрит — болезнь бери-бери. В качестве простетической группы (в форме дифосфатного производного) входит в состав некоторых ферментов. Применяют для профилактики и лечения заболеваний нервной системы.

Витамин B_2 (рибофлавин, лактофлавин) — оранжево-желтые кристаллы горького вкуса, водный раствор окрашен в желто-зеленый цвет с характерной флуоресценцией. При варке пищи не разрушается. Витамин B_2 входит в состав флавиновых коферментов. Широко распространен в природе как в микроорганизмах (дрожжи), так и в растительных (бобовые) и животных клетках (мясо, молоко, яичный желток). Синтезируется витамин B_2 только растениями. При недостатке этого витамина развиваются дерматиты, конъюктивит и анемия.

Витамин B_6 — это группа производных 2-метилпиридина. Важнейший из них пиридоксин (пиридоксол, адермин, 3-гидрокси-4,5-бисгидроксиметил-2-метилпиридин) — при комнатной температуре белое кристаллическое вещество. Не разлагается при варке пищи. Витамин B_6 широко распространен в природе, содержится в печени, почках, дрожжах, рисовых отрубях, бобах, пшенице. При авитаминозе развиваются дерматиты, стоматит и анемия. Дети нуждаются в витамине B_6 больше, чем взрослые.

Витамин B_{12} (кобаламины) — группа однотипных соединений; главную роль играет цианкобаламин брутто-формулы $C_{63}H_{90}N_{14}O_{14}PCo$ (строение его установлено, но здесь не приводится из-за сложности). Витамин B_{12} представляет собой комплексное соединение порфиринового ряда. Существует в виде темно-красных кристаллов без вкуса и запаха. Не разрушается при варке пищи. Содержится главным образом в молоке, печени и яичном желтке.

Синтез кобаламинов осуществляется только микроорганизмами; в промышленности также осуществляется бактериальный биосинтез. При недостатке витамина B_{12} нарушается кроветворение и развивается злокачественная анемия. Ценный препарат при лечении малокровия.

Витамин PP (ниацин, фактор PP) — смесь никотиновой кислоты (пиридин-3-карбоновая кислота) и ее амида. Оба соединения — белые кристаллические вещества. Содержатся главным образом в пище — молоке, мясе, рыбе (но не в хлебе), а также в дрожжах. Витамин PP синтезируется в организме животных из триптофана (провитамин, составная часть белка). При авитаминозе развивается болезнь — пеллагра.

Витамин B_3 (пантотеновая кислота) в чистом виде — светло-желтая вязкая жидкость, в виде солей, например Ca-соли — белые гигроскопичные кристаллы. Кислота и ее соли малоустойчивы к нагреванию. Витамин B_3 широко распространен в природе, содержится в печени, яичном желтке, пивных дрожжах, мясе, картофеле, молоке, составная часть кофермента A. Авитаминоз по B_3 у человека бывает редко.

Витамин B_C (фолацин) — группа соединений, включающая фолиевую кислоту (оранжево-желтые кристаллы, разлагающиеся на свету и при нагревании) и ее производные. В виде полиглутаматов с пептидными связями фолиевая кислота содержится во всех животных тканях, зеленых растениях и микроорганизмах. При авитаминозе развивается тяжелая форма анемии. Витамин B_C малотоксичен; его утилизация в организме протекает с участием витамина B_{12}.

Витамин C — группа соединений; важнейшее из них — аскорбиновая кислота — белые кристаллы без запаха, с сильным кислым вкусом. Витамин C чувствителен к действию света и кислорода воздуха, при нагревании в водном растворе без доступа воздуха витамин не разрушается. Содержится в различных растениях (смородине, шиповнике и др.), особенно его много в свежих фруктах и овощах. Участвует в процессах биосинтеза, главным образом в синтезе РНК. При гиповитаминозе повышается проницаемость капилляров, нарушается обмен в соединительных тканях, а при авитаминозе развивается болезнь цинга, или скорбут (суставные боли, кровотечения, выпадение зубов). Витамин C получают в промышленном масштабе, исходя из *D*-глюкозы.

Витамин H (биотин) — белые иглообразные кристаллы. Малоустойчив при нагревании, к действию света и кислорода воздуха. Витамином H богаты печень, почки, горох, бобы, молоко. В яичном желтке содержится изомер биотина с алифатическим остатком $—CH(COOH)—CH(CH_3)_2$; по биологической активности они равнозначны. Витамин H синтезируется микрофлорой кишечника, авитаминоз (признаки — сухая себорея, выпадение волос) почти не встречается.

40.4. ГОРМОНЫ

Гормоны — органические биологически активные вещества, выделяемые железами внутренней секреции в кровь, лимфу и тканевую жидкость и служащие регуляторами многих важных функций организма человека и животных (обмен веществ, половое развитие и др.).

Железы внутренней секреции (эндокринные железы): гипофиз, надпочечники, щитовидная железа, околощитовидные железы, половые железы, островки поджелудочной железы, вилочковая железа, эпифиз. Гормоны гипофиза — эндокринной железы мозга — регулируют в основном образование и активную деятельность ряда других гормонов. Секреция и действие гормонов взаимосвязано с центральной нервной системой и биологической активностью витаминов и ферментов (нейро-гуморальная регуляция функционирования организма в меняющихся условиях среды обитания).

Химическое строение. Различают следующие группы гормонов: *стероиды* (половые гормоны, гормоны коры надпочечников), являющиеся производными стеранов (см. 40.6), *аминокислоты* и их производные (гормоны внутреннего слоя надпочечников и щитовидной железы), родственные тирозину — *L*-2-амино-3-(4-гидроксифенил)пропионовой кислоты, и *полипептиды* (остальные гормоны).

Формулы и названия некоторых специальных гормонов:

адреналин $R = CH_3$
норадреналин $R = H$

тироксин $X = I$
3,3′,5-трииодтиронин $X = H$

эстрадиол

прогестерон $R = COCH_3$
тестостерон $R = OH$

Инсулин — белково-пептидный гормон, вырабатываемый островками поджелудочной железы. Является регулятором углеводного обмена в организме — стимулирует усвоение глюкозы и ее превращение в гликоген, при введении в организм понижает содержание сахара в крови. Молекула инсулина включает не менее 707 атомов и состоит из двух пептидных цепей, включающих 21 и 30 остатков аминокислот, цепи соединены двумя мостиками —S—S—, а один дисульфидный мостик имеется в более короткой цепи. Молекулы инсулина склонны к агрегации (с образованием от димеров до гексамеров) в присутствии ионов Zn^{2+}. Инсулин — первый белок, строение которого было расшифровано и воспроизведено в лаборатории. Используется для лечения диабета (сахарной болезни).

Адреналин и норадреналин — аминокислотные гормоны. Вырабатываются внутренним слоем надпочечников. Служат регуляторами повышения кровяного давления, усиления деятельности сердца, расслабления мускулатуры и расширения зрачков; норадреналин является также передатчиком нервного возбуждения. Адреналин очень сильно повышает содержание сахара в крови (действие, обратное инсулину).

Соматотропин — белково-пептидный гормон, молекула которого состоит из одной полипептидной цепи (187—191 остаток аминокислот). Вырабатывается гипофизом; стимулирует увеличение роста и размеров организма, участвует в регулировании углеводного, жирного и белкового обмена.

Тироксин (3,3′,5,5′-тетраиодтиронин) и **3,3′,5-трииодтиронин** — аминокислотные гормоны щитовидной железы. Усиливают энергетический обмен при усвоении пищи, влияют на рост и дифференциацию тканей, повышают возбудимость нервной системы. Действие щитовидной железы контролируется и стимулируется тиреотропином — гликопротеиновым гормоном, вырабатываемым гипофизом. Недостаток тироксина и трииодтиронина в организме (развивается болезнь — эндемический зоб) создается, например, при отсутствии иода в питьевой воде; вреден и избыток этих гормонов в организме (развивается базедова болезнь).

Эстрогены (женские половые гормоны) — группа стероидных гормонов, вырабатываемых в основном яичниками, но также корой надпочечников, плацентой, семенниками. Основным представителем эстрогенов, обладающим наивысшей физиологической активностью, является **эстрадиол.** Биосинтез эстрогенов в организме человека и животных происходит из холестерина (см. 40.6). Эстрогены обеспечивают и стимулируют развитие и репродуктивную функцию женских половых органов, нормальную функцию молочных желез, развитие вторичных половых признаков, влияют на рост костей и на центральную нервную систему. Играют важную роль в регулировании основных биохимических процессов (углеводный обмен, распределение липоидов, синтез аминокислот, нуклеиновых кислот, белков и др.).

Прогестины (гестагены) также относятся к женским половым гормонам, они отвечают за нормальное течение беременности. Образуются в желтом теле яичников и в плаценте из холестерина. По химическому строению прогестины — это стероидные гормоны, включающие **прогестерон** и его производные. Синтетические аналоги прогестинов используют в фармакологии.

Андрогены (мужские половые гормоны) — группа стероидных гормонов, выделяемых половыми железами организма (в большей степени — мужского пола). Под воздействием белковых гормонов гипофиза стимулируют функцию мужских половых органов и развитие вторичных половых признаков, влияют на многие биохимические процессы, не связанные с особенностями пола. Наибольшей биологической активностью обладает **тестостерон**, строение которого аналогично прогестерону (см. выше). Андрогены — промежуточные продукты в биосинтезе эстрогенов; синтетические аналоги андрогенов применяются в медицине.

Кортикостероиды — гормоны обмена веществ, вырабатываемые корой надпочечников животных и человека; относятся по строению к стероидным гормонам. Регулируют обмен углеводов, жиров и белков, минеральный обмен (ионы Na^+ и K^+, вода). Применяются в виде природных и синтетических форм как лечебный препарат при их недостаточности в организме, а так же как противовоспалительные и противоаллергические средства.

40.5. ФЕРМЕНТЫ

Ферменты, или энзимы, являются биологическими катализаторами, ускоряющими химические процессы обеспечения жизнедеятельности любых организмов. Все ферменты относятся к белкам, и их разделяют на два типа: вещества чисто белковой природы и соединения, в которых белковая часть связана с небелковыми компонентами — *коферментами.* В качестве кофермента могут выступать простетические группы, входящие в состав фермента — протеида, либо другие низкомолекулярные органические соединения, чаще всего витамины, связанные с белком в комплекс. В последнем случае биологическая активность белковой структуры проявляется только в соединении с небелковой частью молекулы.

Для ферментов характерна высокая специфичность, т. е. способность превращать только определенный тип *субстрата* — соединения, на которое действует фермент.

В зависимости от характера катализируемых реакций все ферменты делятся на шесть классов:

1) **оксидоредуктазы,** катализирующие окислительно-восстановительные реакции путем переноса атомов водорода или электронов от одного субстрата к другому;

2) **трансферазы,** катализирующие реакции переноса различных групп (PO_4^{3-}, $—CH_3$, $—NH_2$ и др.) от одного субстрата к другому;

3) **гидролазы,** катализирующие реакции гидролитического расщепления внутримолекулярных связей углерод—гетероэлемент в субстрате, чаще всего связей углерод—кислород и углерод—азот (в пептидных, амидных, гликозидных и сложноэфирных группировках);

4) **лиазы,** катализирующие реакции негидролитического отщепления различных групп от субстрата с образованием двойных связей углерод—углерод и углерод—гетероэлемент (O, S, N), а также обратные реакции присоединения групп по разрывающимся двойным связям;

5) **изомеразы,** катализирующие различные реакции изомеризации субстрата; если ферменты катализируют процесс с переносом группы от одного участка молекулы к другому, то они называются **мутазами);**

6) **лигазы** (синтетазы), катализирующие реакции соединения двух молекул субстрата, сопровождаемые расщеплением дифосфатной связи в молекуле аденозинтрифосфорной кислоты и молекулах других нуклеозидтрифосфатов.

40.6. СТЕРОИДЫ

Стероиды — это различные производные (спирты, альдегиды, кислоты и др.) стерана, или гонана (циклопентанопергидрофенантрена).

стеран холестерин

К стероидам относятся стерины (см. ниже), желчные кислоты, например холевая кислота $C_{23}H_{36}(OH)_3COOH$ (во всех кольцах стерана имеются заместители), витамины группы D (см. 40.3), стероидные гормоны (см. 40.4), сердечные гликозиды, например дигитоксин, яды животных, например яд кожного секрета жабы — буфотоксин, различные сапонины — растительные гликозиды (молекула — олигосахаридная цепь, связанная с неуглеводной частью, например в дигитонине) и некоторые алкалоиды, например соланин.

Стерины — циклические спирты, относящиеся к классу стероидов. Представляют собой обычно твердые вещества, не растворимые в воде. Содержатся в клетках всех растений и животных. Природные стерины имеют заместители — группу OH и две группы CH_3 в положениях (3, 10, 13) остова стерана, а также длинную алифатическую цепь в положении (17). К наиболее распространенным и важным животным стеринам относится **холестерин** — белые или желтоватые кристаллы в форме пластинок, жирные на ощупь, без запаха. Практически не растворим в воде, но растворяется в спиртах, простых эфирах, бензоле и жидких жирах. Впервые выделен из желчных камней, почти целиком состоящих из холестерина. В тканях животных холестерин содержится в свободном виде (в тканях нервной системы) или в виде сложных эфиров высших жирных кислот. Наибольшее содержание холестерина отмечено в мозге, печени, почках, надпочечниках. Если содержание холестерина в крови становится избыточным, то развивается атеросклероз, ожирение печени и др.

40.7. АНТИБИОТИКИ

Антибиотики — это вещества, синтезируемые микроорганизмами, и продукты химической модификации таких веществ (*полусинтетические антибиотики*), физиологическое действие которых заключается в подавлении роста других микроорганизмов. Антибиотиками называют и все антибактериальные вещества, извлекаемые из растительных и животных клеток. Каждый антибиотик характеризуется избирательным действием на определенные виды микроорганизмов; некоторые антибиотики, уничтожающие болезнетворные микробы и вирусы, являются важными лекарственными средствами современной медицины.

Формулы некоторых антибиотиков:

бензилпенициллин

тетрациклин

(стрептидин)

(стрептоза)

(N-метилглюкозамин)
стрептомицин

Пенициллины — группа антибиотиков, образуемых различными видами зеленой плесени *Penicillum* или получаемых полусинтетическим путем. В основе химического строения пенициллинов лежит бициклическая система из конденсированных N—S-содержащих колец с разными заместителями. Наиболее изучен из этой группы антибиотиков **бензилпенициллин** (пенициллин G).

Первые сведения о пенициллинах и их антистрептококковой активности были получены английским микробиологом А. Флемингом в 1929 г., однако их применение в качестве лечебных препаратов началось лишь в 1940—1943 г. Многие пенициллины синтезированы искусственно. Пенициллины используют для лечения сепсиса, пневмонии, скарлатины и других заболеваний.

Тетрациклины — группа антибиотиков, молекулы которых содержат четырехъядерные гидроароматические циклы. Родоначальник этой группы — **тетрациклин**. Другие тетрациклины содержат дополнительные заместители.

Тетрациклины выделяют из различных лучистых грибков типа *Streptomyces*. Представляют собой желтые кристаллические вещества с горьким вкусом. В медицине применяют (хлортетрациклины, или ауреомицин, и окситет-

рациклин, или террамицин) с 1948—1949 г. как химиотерапические препараты для лечения пневмонии, бруцеллеза, коклюша, скарлатины, дизентерии и др.

Стрептомицины — группа аминогликозидных антибиотиков, также образуемых различными лучистыми грибками типа *Streptomyces*. Все стрептомицины включают остаток стрептидина, связанный в каждом из этих антибиотиков с остатком определенного дисахарида; см., например, формулу обыкновенного стрептомицина (открыт в 1943 г.), строение которого подтверждается его кислотным гидролизом до стрептидина и стрептобиозамина — дисахарида, включающего остатки *N*-метилглюкозамина и стрептозы.

Использование стрептомицина ограничено в настоящее время лечением различных форм туберкулеза из-за его сильных побочных действий. Вместо него применяют открытый в 1947 г. антибиотик с относительно простым строением — **левомицетин** (хлоромицетин, хлорамфеникол)

$$1{,}4\text{-}O_2N{-}C_6H_4{-}CH(OH){-}CH(CH_2OH){-}NH{-}CO{-}CHCl_2$$

Левомицетин и его рацемат **(синтомицин)** синтезируются в промышленности.

Известны также антибиотики — макролиды, содержащие в молекуле макроциклическое лактонное кольцо; например, известный с 1952 г. антибиотик **эритромицин** включает 14-членный цикл ($C_{13}O$).

41. ВАЖНЕЙШИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

41.1. ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ

Красители — это окрашенные органические соединения, вырабатываемые живыми организмами (природные красители) или получаемые методами органического синтеза (*синтетические красители*), применяемые для придания определенного цвета различным материалам и изделиям.

Хромофоры и ауксохромы. Цвет органических соединений тесно связан с их строением. Согласно теории цветности окраска соединений объясняется наличием в молекулах этих соединений ненасыщенных групп атомов, называемых **хромофорами**, или хромофорными группами. Хромофоры поглощают свет в видимой области, возбуждая π-электроны своих кратных связей, что вызывает ощущение цвета человеческим глазом.

Интенсивность окраски соединений объясняется наличием в молекулах красителей электронодонорных групп, называемых **ауксохромами**, или ауксохромными группами. Эти же группы обычно обусловливают способность красителей связываться с волокнами материала, подлежащего окрашиванию. Без наличия такого сродства к материалу окрашенное вещество не является красителем.

К важнейшим хромофорам относятся следующие π-электронные системы:

метиновая группа $\geqslant$CH, особенно если она входит в состав хиноидной группировки (см. также 38.4)

$$=C\langle{}^{CH=CH}_{CH=CH}\rangle C=,$$ или (в краткой записи) =⟨ ⟩=

азометиновая группа	—CH=N—
азогруппа	—N=N—
карбонильная группа	>C=O
нитрозогруппа	—N=O
нитрогруппа	$—\overset{+}{N}(=O)O^-$

Важнейшими ауксохромами являются группы —OH, $—NH_2$, —OR, $—NR_2$, —SH и —NHR.

Области применения красителей довольно разнообразны; ими окрашивают волокна, меха, кожу, древесину, бумагу, некоторые пищевые продукты, анодированный алюминий, микроскопические препараты, полимерные материалы, мыла, воски, типографские печатные составы, чернила и пишущие пасты, ленты для пишущих машин. Красители используются также в светокопировании, фотографировании и изготовлении пигментов, а в химической лаборатории — в качестве разнообразных индикаторов.

Для красителей принята химическая и техническая классификация.

Химические классы красителей

В соответствии со строением и химическими свойствами существует несколько важнейших классов красителей.

Азокрасители относятся к классу азосоединений и содержат азогруппу —N=N— в качестве хромофора. Наиболее распространенный способ их получения — реакция азосочетания солей диазония с фенолами, нафтолами, ароматическими аминами (см. 38.9). По числу азогрупп в молекуле азосоединения различают моноазокрасители RN=NR′, дисазокрасители RN=NR″N=NR′ и т. д., полиазокрасители.

Примеры.

метиловый красный: $C_6H_4(COOH)$—N=N—C_6H_4—$N(CH_3)_2$

конго красный: $C_{10}H_5(NH_2)(SO_2ONa)$—N=N—C_6H_4—C_6H_4—N=N—$C_{10}H_5(NH_2)(SO_2ONa)$

метиловый оранжевый см. 38.9.

Трифенилметановые красители — амино- и гидроксипроизводные трифенилметана. Общий способ получения основан на окислении белых исходных амино- или гидроксипроизводных трифенилметана (так называемых *лейкосоединений*) до белых трифенилкарбинолов с последующей обработкой сильными кислотами или щелочами; при этом образуются окрашенные соли. Например, при окислении лейканилина до розанилина с последующим добавлением концентрированной кислоты HCl получают **фуксин:**

NH_2 CH_3 H_2N C NH_2 H $\xrightarrow{[O]}$ NH_2 CH_3 H_2N C NH_2 OH

лейканилин **розанилин**

Cl^- $\overset{+}{N}H_2$ CH_3 $\xrightarrow[-H_2O]{+HCl}$ H_2N C NH_2

фуксин

Фуксин — желто-зеленое кристаллическое вещество, его растворы окрашены в ярко-красный цвет.

Подобное строение имеют красители малахитовый зеленый, метиловый фиолетовый и кристаллический фиолетовый, используемые в производстве чернил, карандашей и полиграфических лаков.

К классу трифенилметановых красителей относится группа фталеинов, родоначальником которых является фталофенон, а главными представителями — фенолфталеин и флуоресцеин:

C O CO HO OH C O CO HO O OH C O CO

фталофенон **фенолфталеин** **флуоресцеин**

Фенолфталеин широко используется в лаборатории как одноцветный кислотно-основный индикатор (переход окраски бесцветная → фиолетово-красная при pH 8,2—10,0), а в медицине — как слабительное средство. **Флуоресцеин** —

оранжево-красные кристаллы, раствор имеет желтую окраску с сильной зеленой флуоресценцией, заметной даже при высоком разбавлении раствора. **Эозин** — 1,3,6,8-тетрабромфлуоресцеин применяют в виде Na-солей как красный краситель для чернил, карандашей, губной помады, биологических препаратов и т. п.

Антрахиноновые красители — амино- и гидроксипроизводные антрахинона (см. 38.2). Это один из наиболее обширных классов красителей, дающих высоко устойчивые окраски. С древних времен известен природный протравной красный краситель **ализарин** (1,2-дигидроксиантрахинон), в настоящее время его получают химическим синтезом. Применяют как исходный продукт для производства крапплака (пигмент ярко-красного цвета) и других красящих смесей. Широко используется устойчивый к свету красновато-синий кубовый краситель **индантрон.**

O OH OH O

ализарин

O NH O HN O O

индантрон

CO NH C=C NH CO

индиго

Индигоидные красители включают индиго и его производные. **Индиго** — природный синий краситель, с 1897 г. синтезируемый в промышленном масштабе и используемый в качестве кубового красителя для текстильных материалов. В свободном виде индиго — темно-синие с медным отливом сублимирующие кристаллы; в растворе легко восстанавливается с помощью $Na_2S_2O_4$ с образованием белого лейкоиндиго, который в виде кубового красильного раствора окисляется кислородом воздуха до синего индиго в процессе крашения. Краситель **античный пурпур** — это 6,6′-диброминдиго; краситель **тиоиндиго** содержит атомы S вместо атомов O.

Сернистые красители — сложные смеси органических соединений, содержащих различные гетеро-, ароматические и хиноидные циклы, соединенные дисульфидными, сульфоксидными и другими мостиками. Сернистые красители получают при сплавлении органических соединений (нитро- и аминофенолов, ароматических аминов и др.) с серой и полисульфидами натрия. По технической классификации относятся к кубовым красителям, дают слабые, но очень точные тона, устойчивы к свету. Применяют для окраски ниток и дешевых

хлопчатобумажных тканей.

Порфин

Фталоцианин меди

Макрогетероциклические красители — многочисленные производные порфина. Природные красители и синтезируемые искусственно. К этим красителям относятся **гемоглобин** — красный краситель крови человека и животных, является протеидом, окраску которого обеспечивает простетическая группа *гем* — железопорфириновый комплекс; **хлоропластин** — зеленый краситель листьев, является протеидом, окраску которого обеспечивает простетическая группа *хлорофилл* — магнийпорфириновый комплекс; **кобаламины** — вещества темно-красного цвета, витамин B_{12} (см. 40.3); **билирубин** — оранжевый краситель желчи, не содержит металлов, образуется в печени из гемоглобина при разрыве порфинового кольца.

Фталоцаниновые красители — это комплексы фталоцианинов с медью, никелем, кобальтом и другими металлами, например **фталоцианин меди(II).** Синтезируются искусственно. Цвет комплексов изменяется от красновато-голубого до зеленого в зависимости от металла и способа синтеза; дают устойчивую окраску. Фталоцианиновые красители используются в полиграфии, в производстве лаков и красок, резины и пластмасс.

Каротиноиды — природные красящие вещества (цвета от желтого до красного), относящиеся к группе сильно ненасыщенных углеводородов терпенового ряда и их производных с большим числом сопряженных двойных связей (полиены). Важнейшие представители: **каротин** $C_{40}H_{56}$ — провитамин А (см. 40.3), содержится в моркови, гречихе, пальмовом масле и люцерне; **лютеин** $C_{40}H_{54}(OH)_2$ содержится в яичном желтке, в цветах и листьях; **ликопин** $C_{40}H_{56}$ — краситель помидоров.

Технические классы красителей

В основу технической классификации красителей положены методы крашения и характер взаимодействия красителя с окрашиваемым материалом. К важнейшим техническим классам красителей относятся следующие.

Основные и кислотные красители покрывают амфотерные волокна (шерсть, шелк) за счет солеобразования непосредственно из водного красильного раствора.

Протравные красители закрепляются на окрашиваемом материале только после предварительной обработки *протравами* (соли алюминия, таннин и др.),

которые с красителями образуют нерастворимые соединения; иногда называются красящими лаками.

Прямые, или субстантивные, **красители** обычно растворимы в воде и обладают способностью непосредственно окрашивать целлюлозные волокна (хлопок, лен, вискозу и т. д.) из водных растворов.

Активные красители представляют собой азо-, антрахиноновые или фталоцианиновые красители; содержат подвижные группы атомов, способные реагировать, т. е. образовывать прочные ковалентные связи, с группами OH целлюлозы или с группами NH_2 и NH шерсти, шелка и полиамидных волокон. Благодаря этому красители прочно удерживаются на материале, в том числе и при мокрой обработке (стирке).

Проявляющиеся красители образуются непосредственно на волокне, например, при диазотировании и последующем сочетании для диазотируемых красителей; таким образом, окраска появляется только на волокне, т. е. как бы «проявляется». Не растворимы в воде, поэтому не смываются при стирке изделий.

Кубовые красители не растворимы в воде, поэтому вначале их восстанавливают с помощью $Na_2S_2O_4$ в щелочной среде до белых водорастворимых лейкосоединений (карбонильные группы красителей переходят в гидроксильные группы), лейкосоединения, например лейкоиндиго, сорбируются на волокне и при последующем окислении кислородом воздуха снова переходят в соответствующие красители, например синее индиго, давая устойчивые окраски материала. При окрашивании сернистыми красителями для восстановления их используют водный раствор Na_2S.

Дисперсные красители применяют в виде высокодисперсных водных суспензий для окрашивания различных химических волокон (полиэфирных, полиамидных, ацетатных и др.). Не растворимый в воде краситель диффундирует в волокно, часто под давлением, и после испарения воды обеспечивает окраску материала.

41.2. СИЛИКОНЫ

Силиконы, или полиорганосилоксаны — кремнийорганические полимеры, построенные из кремнийкислородной цепи с боковыми углеводородными группами (часто замещенными), которые связаны с атомами кремния:

$$\begin{array}{c} \quad R \qquad\quad R \qquad\qquad\qquad R \qquad\quad R \\ \quad | \qquad\quad\; | \qquad\qquad\qquad\; | \qquad\quad\; | \\ R{-}Si{-}O{-}Si{-}O{-}\cdots{-}Si{-}O{-}Si{-}R \\ \quad | \qquad\quad\; | \qquad\qquad\qquad\; | \qquad\quad\; | \\ \quad R \qquad\quad R \qquad\qquad\qquad R \qquad\quad R \end{array}$$

$$R = CH_3,\ C_2H_5,\ C_6H_5 \text{ и др.}$$

Силиконы могут быть линейными, разветвленными линейными, циклолинейными и сетчатыми.

В природе силиконы не встречаются и синтезируются искусственно. Общий способ получения силиконов основан на гидролизе кремнийорганических мономеров с последующей поликонденсацией (при одновременном отщеплении воды). Сначала синтезируют мономерные галогенпроизводные алкил-

(арил)силанов действием алкил(арил)хлоридов на сплав кремния с медью при 300 °С. Например, из монохлорметана получают диметилдихлорсилан

$$2CH_3Cl + Si \longrightarrow (CH_3)_2SiCl_2$$

который частично диспропорционирует на метилтрихлорсилан CH_3SiCl_3 и триметилхлорсилан $(CH_3)_3SiCl$. Далее путем гидролиза эти замещенные силаны переводят в силанолы, например диметилсиланол $(CH_3)_2Si(OH)_2$, при поликонденсации которых образуются силиконы:

$$\cdots + H\,O{-}Si(CH_3)_2{-}OH + H\,O{-}Si(CH_3)_2{-}OH + \cdots \xrightarrow[-H_2O]{}$$

$$\longrightarrow \cdots{-}Si(CH_3)_2{-}O{-}Si(CH_3)_2{-}O{-}\cdots$$

метилсиликон

При использовании только в качестве исходных веществ тригалогенсиланов, например CH_3SiCl_3, получаются пространственно-сетчатые силиконы.

Свойства силиконов определяются в значительной степени строением кремнийорганической цепи. В зависимости от размеров макромолекул, степени разветвленности и степени «сшивания» образуются масло-, смоло- и каучукоподобные вещества. Этим полимерам свойственны высокая температурная устойчивость, нерастворимость в воде и многих органических растворителях, химическая стойкость к действию кислот и щелочей, хорошие электроизоляционные свойства.

Силиконовые масла — кремнийорганические относительно низкомолекулярные полимеры линейного или разветвленного строения. Представляют собой бесцветные жидкости без вкуса и запаха. Неядовиты. Не осмоляются, гидрофобны, их вязкость мало изменяется в интервале температур от —70 до 250 °С, теплостойки и малогорючи. Применяют как гидравлические жидкости, трансформаторные масла, теплостойкие смазки, пеногасители, гидрофобизаторы (тканей, бумаги, стекла, керамики и др.).

Силиконовые жиры образуются из силиконовых масел при добавлении загустителей, например стеарата лития. Применяют как смазочные материалы.

Силиконовые смолы —полиметилфенилсилоксаны сетчатого строения. В форме растворимого форполимера их используют в качестве силиконовых лаков, которыми пропитывают изделия (текстиль, бумагу, кирпичную кладку, стекло, керамику и др.), адгезия лаков улучшается при высыхании.

Силиконовые каучуки (силоксановые каучуки, кремнийорганические каучуки), в основном, относятся к линейным диметил- и метилвинилсилоксановым полимерам. Их получают каталитической полимеризацией циклоорганосилоксанов. В результате вулканизации получаются силиконовые резины, которые устойчивы к действию минеральных масел и света, слабо подвергаются старению, сохраняют эластичность в интервале температур от —55 до 200 °С, но не обладают достаточной механической прочностью. Применяют для изготовления резинотехнических изделий, эксплуатируемых при сильных перепадах температур, для создания тепловой защиты различных аппаратов, в том числе космических, в качестве электроизоляционного материала и др.

Силиконкаучуковые пасты содержат силиконовые форполимеры и такие вещества, как метилтриацетосилан $CH_3Si(OOC{-}CH_3)_3$, которые во влажном

воздухе (при отщеплении молекул уксусной кислоты) образуют силанолы, например метилсиланол $CH_3Si(OH)_3$. Последние способствуют протеканию реакций поликонденсации до силиконовых каучуков.

41.3. ПЕСТИЦИДЫ

Пестициды — это химические вещества, используемые для уничтожения или предупреждения развития различных видов вредных для растений, животных и человека организмов (вредители и возбудители болезней растений, сорняки, вредители зерна и зернопродуктов, вредители древесины, хлопка, шерсти и кожи, переносчики возбудителей опасных для человека и домашних животных заболеваний). В зависимости от конкретного назначения пестициды разделяют на следующие основные группы:

инсектициды — против насекомых
моллюскоциды — против улиток и слизней
родентициды (*зооциды*) — против грызунов
гербициды — против сорных растений
акарициды — против клещей
нематоциды — против нематодов (круглых червей)
фунгициды — против возбудителей заболеваний растений
бактерициды — против бактерий

К пестицидам, используемым для борьбы с насекомыми, птицами и млекопитающими, относят также *аттрактанты* — приманивающие средства, *репелленты* — отпугивающие средства и *хемостерилизаторы* — средства для стерилизации.

Применение пестицидов для защиты сельскохозяйственных культур ограничено допустимыми нормами; при избыточном использовании пестицидов наносится вред окружающей среде и загрязняются продукты питания.

Инсектициды

Различают следующие группы инсектицидов: к о н т а к т н ы е — поражают насекомого при контакте с его телом, к и ш е ч н ы е — попадают в организм насекомого с пищей, ф у м и г а ц и о н н ы е — попадают в организм насекомого через орган дыхания, с и с т е м н ы е — попадают в организм насекомых через растения или животных, на которых они паразитируют.

К важнейшим контактным инсектицидам относятся следующие препараты.

Cl, Cl, CH_2, CCl_2, Cl, Cl

Альдрин

$$Cl-C_6H_4-CH(CCl_3)-C_6H_4-Cl$$

ДДТ

$$S{=}P(O-CH_2-CH_3)(O-CH_2-CH_3)(O-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_3)$$

систокс

$$S{=}P(O-CH_3)(O-CH_3)(S-CH_2-O-CO-NH-CH_3)$$

диметоат

Линдан (γ-гексахлорциклогексан) $C_6H_6Cl_6$ (см. 37.1).

Альдрин, относящийся к классу хлорциклодиенов, и другие подобные препараты (дильдрин, хлордан, гептахлор, серосодержащий тиодан и др.).

ДДТ (4,4′-дихлордифенилтрихлорметилметан) — белые, почти без запаха кристаллы. В 1970-х г. его использование было почти везде прекращено ввиду большой токсичности и способности накапливаться в объектах окружающей среды. Эффективный препарат для борьбы с малярийными комарами, с этой целью еще применяется во многих странах Африки, Индии и др.

Пиретрины — природные соединения, содержащиеся в цветках некоторых видов ромашки (одни из первых, использованных на практике); они и их синтетические аналоги — **пиретроиды** представляют собой сложные эфиры хризантемовых кислот и различных циклических спиртов.

Систокс (не разрешен к применению в СССР) и **диметоат** — сложные эфиры ортофосфорной и тиоортофосфорной кислот, оказывающие также контактное действие.

42. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

42.1. ПЛАСТМАССЫ

Общая характеристика

Пластмассы (пластические массы, пластики) — органические материалы, основой которых являются синтетические или природные высокомолекулярные соединения (полимеры). Исключительно широкое применение получили пластмассы на основе синтетических полимеров. Название «пластмассы» означает, что эти материалы под действием нагревания и давления способны формоваться и сохранять после охлаждения или отверждения заданную форму. Процесс формования сопровождается переходом пластически деформируемого (вязкотекучего) состояния в стеклообразное. В зависимости от природы полимера и характера его перехода из вязкотекучего в стеклообразное состояние при формовании изделий пластмассы делят на *термопласты* и *реактопласты.*

Производство синтетических пластмасс основано на реакциях полимеризации, поликонденсации или полиприсоединения низкомолекулярных исходных веществ, выделяемых из угля, нефти или природного газа.

Свойства. Пластмассы характеризуются малой плотностью (0,85—1,8 г/см^3), чрезвычайно низкой электрической и тепловой проводимостью, не очень большой механической прочностью. При нагревании (часто с предварительным размягчением) они разлагаются. Не чувствительны к влажности, устойчивы к действию сильных кислот и оснований, отношение к органическим растворителям различное (в зависимости от химической природы полимера). Физиологически почти безвредны. Свойства пластмасс можно модифицировать методами сополимеризации или стереоспецифической полимеризации, путем сочетания различных пластмасс друг с другом или с другими материалами, такими как стеклянное волокно, текстильная ткань, введением наполнителей и красителей, пластификаторов, тепло- и светостабилизаторов, облучения и др., а также варьированием сырья, например использование соответствующих полиолов и диизоцианатов при получении полиуретанов.

Синтез полимеров

Полимеры синтезируют из низкомолекулярных веществ — *мономеров* методами полимеризации, поликонденсации и полиприсоединения.

Полимеризация — последовательное химическое присоединение молекул мономера к растущей макромолекуле полимера, протекающее по радикальному механизму с разрывом кратных связей или при раскрытии циклов.

Примеры. 1. Полимеризация олефина в полиолефин:

$$\cdots + \underset{|}{\overset{|}{C}}=\underset{|}{\overset{|}{C}} + \underset{|}{\overset{|}{C}}=\underset{|}{\overset{|}{C}} + \underset{|}{\overset{|}{C}}=\underset{|}{\overset{|}{C}} + \cdots \longrightarrow \cdots-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\cdots$$

2. Полимеризация лактама в полиамид:

$$\cdots + R\Big\langle\begin{matrix}CO\\ |\\ NH\end{matrix} + R\Big\langle\begin{matrix}CO\\ |\\ NH\end{matrix} + \cdots \longrightarrow \cdots-CO-R-NH-CO-R-NH-\cdots$$

Полимеризации может подвергаться либо один вид мономера (*гомополимеризация*), либо два или более (*сополимеризация*). Методом сополимеризации прививкой (*графт-сополимеризация*) образуются сополимеры, в которых основная цепь одного полимера «прививается» в качестве боковой цепи к другому полимеру.

При *стереоспецифической полимеризации* образуются макромолекулы с очень высокой степенью порядка. Например, в макромолекулах виниловых полимеров $[-CH_2-CHX-]_n$, содержащих асимметрические атомы C, связанные с заместителем X, возможно различное пространственное расположение групп X. Это различие обусловлено тем, что асимметрические атомы C могут иметь *D*- или *L*-конфигурацию (см. 28.2).

В зависимости от конфигурации асимметрических атомов различают *изотактические полимеры*, в макромолекулах которых все асимметрические атомы C имеют одинаковые конфигурации, *синдиотактические полимеры*, в макромолекулах которых асимметрические атомы имеют обе чередующиеся конфигурации, и *атактические полимеры* без определенного порядка в распределении конфигурации асимметрических атомов:

$$\cdots-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-\cdots$$

изотактический полимер

$$\cdots-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{\underset{X}{|}}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{\underset{X}{|}}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{\underset{X}{|}}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{\underset{X}{|}}{\overset{|}{C}}-\cdots$$

синдиотактический полимер

$$\cdots-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{\underset{X}{|}}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{\underset{X}{|}}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{\underset{X}{|}}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-\cdots$$

атактический полимер

Изотактические и синдиотактические полимеры относятся к *стереорегулярным полимерам.* Атактические полимеры обычно аморфны, а изотактическим и синдиотактическим полимерам свойственны большая прочность и высокие температура плавления и плотность, что объясняется повышенным молекулярным взаимодействием между макромолекулами и появлением кристаллоподобного порядка внутри таких полимерных материалов.

Поликонденсация — химическое присоединение бифункциональных молекул мономеров к растущей макромолекуле полимера, сопровождающееся отщеплением молекул низкомолекулярных веществ (вода, спирт, галогеноводород и др.).

Пример. Образование полиэфира из гликоля и дикарбоновой кислоты:

$$\cdots + \mathrm{H}\,|\,\mathrm{O{-}R{-}O}\,|\,\mathrm{H + HO}\,|\,\mathrm{OC{-}R'{-}CO}\,|\,\mathrm{OH + H}\,|\,\mathrm{O{-}R{-}O}\,|\,\mathrm{H + HO}\,|\,\mathrm{OC{-}R'{-}CO}\,|\,\mathrm{OH} + \cdots \xrightarrow[-n\mathrm{H_2O}]{}$$

$$\longrightarrow \cdots\mathrm{O{-}R{-}OOC{-}R'{-}COO{-}R{-}OOC{-}R'{-}CO}{-}\cdots$$

Процесс поликонденсации можно прерывать с целью введения в реакцию требуемых реагентов и проведения горячего формования, т. е. поликонденсацию можно осуществлять периодическим способом.

Полиприсоединение — химическое присоединение бифункциональных молекул мономеров к растущей макромолекуле полимера, протекающее без отщепления молекул низкомолекулярных веществ.

Пример. Образование полиуретана из диизоцианата и гликоля:

$$\cdots + \mathrm{OCN{-}R{-}NCO + HO{-}R'{-}OH + OCN{-}R{-}NCO + HO{-}R'{-}OH} + \cdots \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \cdots{-}\mathrm{OC{-}HN{-}R{-}NH{-}COO{-}R'{-}OOC{-}HN{-}R{-}NH{-}COO{-}R'{-}O}{-}\cdots$$

Полиприсоединение — это поликонденсация, не сопровождающаяся образованием низкомолекулярных веществ.

Термопласты

Термопласты (термопластичные пластмассы) размягчаются при нагревании и в горячем состоянии формуются в изделия, а при охлаждении затвердевают и сохраняют заданную форму; весь цикл процессов можно повторять многократно. Существуют растворители, в которых термопласты либо растворяются, либо набухают.

Молекулярное строение термопластов преимущественно линейное, иногда с небольшим разветвлением цепей, поэтому почти полностью отсутствуют сильные межмолекулярные взаимодействия (трехмерная сетка не образуется).

Получение. 1. Полимеризация мономеров с одной двойной связью, например синтез полиэтилена.

2. Полимеризация циклических мономеров, например синтез поликапролактама.

3. Поликонденсация бифункциональных мономеров, например синтез линейного полиэфира.

4. Полиприсоединение бифункциональных мономеров, например синтез линейного полиуретана.

Пластификаторы, вводимые в термопласты, обеспечивают достаточную мягкость и эластичность пластмасс, что особенно желательно для изготов-

ления пленок. Большинство пластификаторов — жидкости с низким давлением пара (с высокими температурами кипения). Их химическая роль заключается в расположении между молекулами полимера вследствие хорошей совместимости с ним.

Горячее формование термопластов проводится с помощью литья под давлением, экструзии, вальцевания, выдувания, прямого прессования, вакуумной глубокой вытяжки, круговой гибки, окантовки и др.

Важнейшие термопласты: полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды, полистирол, полиметилметакрилат. политетрафторэтилен (способен к ограниченному термопластичному формованию), поливинилацетат, ацетаты целлюлозы, целлулоид, а также линейные полиэфиры, применяемые только для изготовления пленок и волокон, и линейные полиуретаны.

Реактопласты

Реактопласты (термореактивные пластмассы) разлагаются при нагревании без предварительного размягчения; не растворимы в большинстве растворителей.

Молекулярное строение реактопластов преимущественно трехмерно-сетчатое, поэтому они не переходят в вязкотекучее состояние при нагревании.

Получение. 1. Поликонденсация или полиприсоединение, в которых как минимум один компонент трех- или полифункционален, например синтез фенопластов.

2. Действие отвердителя на реакционноспособные термопласты, например получение ненасыщенных полиэфиров, при этом отвердитель переводит линейные молекулы термопласта в трехмерные сетки реактопласта.

Горячее формование реактопластов заключается в следующем. При поликонденсации возникает термопластичное состояние полимера, при котором продукты еще растворимы и способны плавиться. После введения отвердителей, а также наполнителей и красящих веществ, в процессе формования еще продолжается реакция сшивания полимерных цепей, полимеры становятся деформационно стойкими. Цикл формования оказывается более продолжительным, чем формование термопластов.

Важнейшие реактопласты: фенопласты и аминопласты, а также трехмерно-сетчатые эпоксидные и силиконовые смолы, полиуретаны.

Полиэтилен

Получение. Радикальная полимеризация этилена:

$$n\mathrm{CH_2{=}CH_2} \longrightarrow [\mathrm{-CH_2-CH_2-}]_n$$

Полиэтилен высокого давления образуется, если процесс проводят при 150—320 °С и 150—300 МПа в присутствии инициатора (кислород или органический пероксид) в автоклавном или трубчатом реакторе; жидкий продукт гранулируют. *Полиэтилен среднего и низкого давления* образуется при полимеризации при 80—150 °С и давлении до 3,5 МПа в присутствии комплексных катализаторов (катализаторы Циглера — Натта, например, смесь $TiCl_4$

и AlR_3) и органического растворителя; продукт выпадает из раствора в виде хлопьев.

Молекулярное строение. Макромолекулы полиэтилена высокого давления ($n \approx 1000$) содержат боковые углеводородные цепи $C_1 - C_4$, а молекулы полиэтилена низкого давления практически неразветвленные, поэтому этот материал более плотный.

Свойства. Термопласт белого цвета, легко окрашивается во все цвета, тонкие листы прозрачны и бесцветны. Воскообразный на ощупь. Не чувствителен к удару; плохо склеивается. Устойчив к действию воды, сильных кислот и щелочей, а также органических растворителей. Плотность 0,92—0,96 г/см^3, при повышении плотности возрастают жесткость, предел прочности на разрыв, поверхностная твердость, температура начала размягчения ($\approx$80—120 °С) и устойчивость по отношению к большинству органических растворителей.

Переработка. Формование методами экструзии, литья под давлением, пневматического формования и обработка резанием.

Применение. Материал для производства пленок (особенно упаковочных), тары, труб, деталей технической аппаратуры, предметов домашнего обихода и др.; электроизоляционный материал.

Полипропилен

Получение. Стереоспецифическая полимеризация пропилена в присутствии катализаторов Циглера — Натта (например, $TiCl_3 + AlR_3$):

$$nCH_2{=}CH(CH_3) \longrightarrow [-CH_2-CH(CH_3)-]_n$$

Молекулярное строение. Макромолекулы полипропилена практически не содержат разветвленной цепи и отвечают изотактической стереорегулярности метильных групп.

Свойства. Во многом похож на полиэтилен (см. выше), однако менее плотный, его плотность равна 0,90 г/см^3 (наименьшее значение плотности вообще для всех пластмасс), более твердый (стоек к истиранию), более термостойкий, начинает размягчаться при 140 °С, и почти не подвергающийся коррозионному растрескиванию. Обладает высокой чувствительностью к свету и кислороду (которая понижается при введении стабилизаторов); хрупкий уже при 0 °С.

Переработка и применение полипропилена и полиэтилена аналогичны.

Полистирол

Получение. Радикальная полимеризация стирола:

$$n\ \underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}{=}CH_2 \longrightarrow \left[\begin{array}{c}-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\end{array}\right]_n, \quad n \approx 3000-4500$$

Свойства. Термопласт. Может быть получен в виде прозрачного материала, не имеет запаха, плотность 1,05 г/см^3. Начинает размягчаться при ≈ 80 °C. Хрупкий и чувствительный к удару; очень хороший электроизолятор. Устойчив к свету, к действию воды, щелочей и кислот-неокислителей, но чувствителен к растворителям (углеводородам, сложным эфирам и др.).

Переработка. Формирование методами литья под давлением, горячего прессования и обработка резанием.

Применение. Электроизоляционный материал (детали электроаппаратуры, изолирующие пленки и нити); упаковочный материал в виде пенопласта; теплоизоляционный материал; материал для изготовления предметов домашнего обихода, в частности, посуды разового пользования.

Значительно более прочным является **ударопрочный полистирол** — термопласт, который содержит привитый сополимер стирола с акрилонитрилом и бутадиеном. Применяется, в основном, как конструкционный материал в машиностроении.

Поливинилхлорид

Получение. Полимеризация винилхлорида методами суспензионной или эмульсионной полимеризации:

$$nCH_2{=}CHCl \longrightarrow [-CH_2-CHCl-]_n, \qquad n = 500-1500$$

При суспензионной полимеризации сжиженный под повышенным давлением (500—1200 кПа) винилхлорид суспендируется в воде в атмосфере инертного газа и в присутствии небольшого количества инициатора реакции и других вспомогательных веществ; после образования мельчайших капелек смесь нагревается до 45—75 °C. Получается чистый гранулированный поливинилхлорид.

При эмульсионной полимеризации водная эмульсия сжиженного винилхлорида, содержащая эмульгатор и инициатор и находящаяся под давлением 500—800 кПа, очень медленно (за несколько часов) нагревается до 40—60 °C. Получают латекс, который переводят путем распылительной сушки в полимер в виде белого порошка с примесью эмульгатора.

Свойства. Термопласт используется до 50 °C, размягчается при 70 °C. Свойства очень сильно зависят от наличия (или отсутствия) пластификаторов (мягкий или твердый материал) и других специальных добавок. Плотность 1,4 г/см^3 (твердый материал) и 1,3 г/см^3 (мягкий материал). Поливинилхлорид, полученный методом суспензионной полимеризации, прозрачный и бесцветный, его можно окрашивать во все цвета. Очень устойчив к действию воды, щелочей, кислот-неокислителей и углеводородов. Набухает в хлорпроизводных углеводородов, растворим, например, в циклогексаноне. С трудом воспламеняется и обладает способностью к самогашению; хороший электрический изолятор.

Переработка. Формование методами экструзии, литья под давлением и каландрирования.

Применение. Материал для производства труб, листовых и пленочных изделий, искусственной кожи, соответствующего волокна, пеноматериалов и др. Изоляционный материал в электротехнической промышленности.

Фенопласты

Получение. Поликонденсация фенола (а также *м*-крезола) и формальдегида. В кислотной среде при избытке фенола идет реакция

$$n\,C_6H_5OH + nO{=}CH_2 \longrightarrow [-C_6H_3(OH)-CH_2-]_n + nH_2O$$

и образуются жидкие продукты с линейно-цепочечным строением (смолы с названием «новолаки»), в которых фенольные остатки связаны метиленовыми мостиками. В щелочной среде образуются диметиленэфирные мостики $-CH_2-O-CH_2-$ и в реакции участвует водород *пара*-положения, так что создается трехмерно-пространственная сетка. Жидкие новолаки отверждаются (с отщеплением формальдегида) с помощью гексаметилентетраамина (уротропина). Поликонденсацию проводят непрерывным методом в обогреваемом автоклаве с мешалкой.

Свойства. Продукты линейного строения термопластичны, окрашены в цвета от желтого до коричневого. Растворимы в органических растворителях.

Продукты с пространственно-разветвленным строением реактопластичны, окрашены в цвета от желтого до коричневого; плотность $\approx 1{,}3$ г/см³. Верхняя рабочая температура — до 150 °C, с неорганическими наполнителями — до 100 °C; при более высоких температурах разлагаются с отщеплением фенола. Нехрупкие, имеют высокие диэлектрические свойства. В зависимости от наполнителя проявляют стойкость к воде, органическим растворителям, разбавленным растворам кислот и щелочей.

Переработка. Новолак с отвердителем, или *резитол* (промежуточный продукт отверждения смол, полученный путем прерывания поликонденсации при еще способном к плавлению состоянии продукта), смешивают с наполнителями (шиферная или древесная мука, целлюлоза, асбест и др.). Полученную прессмассу методами горячего прессования, литья под давлением и формования с последующим отверждением переводят в готовое изделие.

Получают также слоистые пластики, для этого наполнители в виде слоев древесины, бумаги или ткани пропитывают жидким форполимером и отверждают. Благородные искусственные смолы (искусственный янтарь и др.) получают отверждением и прессованием без наполнителей.

Применение. Материал для тепловой и коррозионной защиты, для производства различных радио- и электротехнических деталей с диэлектрическими свойствами, конструкционный материал в машиностроении.

Полиэфиры сложные

В основной цепи макромолекул сложных полиэфиров содержатся регулярно повторяющиеся сложноэфирные группы —CO—O—.

Получение. Поликонденсация многоатомных спиртов с многоосновными карбоновыми кислотами:

$$nHO-R-OH + nHOOC-R'-COOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [-O-R-O-CO-R'-CO-]_n + (n-1)H_2O$$

Свойства. В отвержденном состоянии — реактопласты; рабочая температура до 150 °C. Имеют почти белую окраску; плотность 1,2 г/см³ (при усилении стекловолокном 1,5—2,0 г/см³). Устойчивы по отношению к воде и разбавленным кислотам, малочувствительны к действию щелочей и органических растворителей. Обладают хорошими диэлектрическими и механическими свойствами (усиленные стекловолокном полиэфиры имеют сопротивление растяжению выше, чем у стали); атмосферостойки.

Ненасыщенные полиэфиры — алифатические и ароматические сложные полиэфирные полимеры. Получают из ненасыщенных алифатических карбоновых кислот (малеиновая, фумаровая кислоты) и двухатомных спиртов (этиленгликоль, пропандиол-1,2) при 160—220 °C. Образующуюся белую вязкую массу смешивают со стиролом обычно при комнатной температуре и подвергают сополимеризации, при этом молекулы полиэфира с помощью полистирольных мостиковых групп пространственно разветвляются и образуют твердый реактопласт.

Применение. Материал для производства химических волокон, пленок, например для магнитных лент, лакокрасочных материалов, литьевых смол, используемых в электротехнике и для консервации биологических препаратов, монолитных изделий больших размеров и малой массы, в частности корпусов лодок и катеров, крыш, защитных шлемов, летних домиков, садовой мебели.

Алкидные смолы — образователи пленок в лакокрасочных материалах. Представляют собой олигомерные продукты поликонденсации насыщенных или ненасыщенных поликарбоновых кислот (фталевая, адипиновая, малеиновая кислоты), многоатомных спиртов (главным образом глицерина) и жирных кислот растительных масел.

Эпоксидные смолы

Получение. Комбинирование полиприсоединения и поликонденсации из эпоксида, чаще всего эпихлоргидрина, и дифенола, обычно дифенилолпропана (диана), с последующим отверждением. При этом каждая фенольная гидроксильная группа реагирует с одной эпоксидной группой:

$$\underset{\text{дифенол}}{HO—R—OH} + \underset{\text{эпихлоргидрин}}{\overset{\overset{O}{\diagup\ \diagdown}}{CH_2—CH}—CH_2Cl} \longrightarrow HO—R—O—CH_2—\overset{\overset{OH}{|}}{CH}—CH_2Cl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HO—R—O—CH_2—\overset{\overset{O}{\diagup\ \diagdown}}{CH—CH_2} + HCl$$

Образовавшаяся эпоксидная группа реагирует со следующей молекулой дифенола:

$$HO—R—O—CH_2—\overset{\overset{O}{\diagup\ \diagdown}}{CH—CH_2} + HO—R—OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HO—R—O—CH_2—\overset{\overset{OH}{|}}{CH}—CH_2—O—R—OH$$

Фенольная группа OH (концевая) реагирует со следующей молекулой эпихлоргидрина и так далее до образования линейного простого полиэфира с концевыми эпоксидными группами и вторичными гидроксильными группами:

$$\overset{\overset{O}{\diagup\ \diagdown}}{CH_2{-}CH}{-}CH_2O{-}\left[{-}CH_2{-}\underset{|}{\overset{OH}{}}CH{-}CH_2{-}O{-}R{-}O{-}\right]_n{-}CH_2{-}\overset{\overset{O}{\diagup\ \diagdown}}{CH{-}CH_2}$$

Пример. Диан и эпихлоргидрин дают следующие молекулы эпоксидной смолы ($n = 0$—5):

$$\overset{\overset{O}{\diagup\ \diagdown}}{CH_2{-}CH}CH_2O{-}C_6H_4{-}\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{-}C_6H_4{-}\left[{-}OCH_2\overset{OH}{CH}CH_2O{-}C_6H_4{-}\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{-}C_6H_4{-}\right]_n{-}OCH_2\overset{\overset{O}{\diagup\ \diagdown}}{CH{-}CH_2}$$

Отверждение основано на реакции между эпоксидными и гидроксильными группами смолы и кислыми (фталевый ангидрид) или основными отвердителями, например диэтилентриамином $H_2N{-}(CH_2)_2{-}NH{-}(CH_2)_2{-}NH_2$. В результате получаются пространственно разветвленные полимеры. Обычно процесс проводят при нагревании, но основные отвердители активны и при комнатной температуре.

Свойства. В отвержденном состоянии — реактопласты. Свойства сильно зависят от способа отверждения и вида наполнителей. Окраска изменяется от бесцветной до светло-коричневой. Не имеют запаха; плотность (без наполнителя) 1,2—1,3 г/см^3; горючие. В отвержденном виде имеют высокую адгезию по отношению почти ко всем материалам. Устойчивы к горячей воде, разбавленным растворам щелочей и кислот.

Применение. Пленкообразователи лаков; основа клеев для металлов, керамики, пластмасс и древесины; компонент заливочных и пропиточных составов, герметиков; связующее пластмасс. Используются в производстве пенопластов, других олигомеров и полимеров.

Полиамиды

В основной цепи макромолекул полиамидов содержатся амидные группы —CO—NH—.

Получение. 1. Полимеризация лактамов с раскрытием цикла, например полимеризация ε-капролактама с образованием поликапроамида (полиамида-6):

$$n\,(CH_2)_5\begin{matrix}\diagup CO\\ \ \ |\\ \diagdown NH\end{matrix} \longrightarrow [{-}CO{-}(CH_2)_5{-}NH{-}]_n, \quad n = 200{-}300$$

полиамид-6

2. Поликонденсация дикарбоновых кислот с диаминами, например гексаметилендиамина с адипиновой кислотой:

$$n\,H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2 + n\,HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}]_n + (n-1)H_2O$$

полиамид-6,6

Подробнее о получении и полимеризации ε-капролактама см. 42.3.

Наименование полиамидов: полиамид-*k* означает, что лактам имел *k* атомов углерода; *полиамид-m,n* означает, что исходные диамин и дикарбоновая кислота имели соответственно *m* и *n* атомов углерода.

Свойства. Белые непрозрачные вещества; плотность 1,0—1,2 г/см^3; т. пл. полиамида-6 218—220 °С (без заметного предварительного размягчения). На воздухе выше 110 °С окисляются. Устойчивы по отношению к щелочам и различным органическим растворителям, неустойчивы к концентрированным кислотам; поглощают воду (до 10 %). Обладают хорошими механическими свойствами — высокой ударопрочностью, твердостью и абразивной стойкостью, эти свойства зависят от влажности окружающей среды; при высушивании растрескиваются.

Переработка. Формование методами литья под давлением, экструзия, обработка резанием.

Применение. Конструкционные и электроизоляционные материалы, основа клеев. Главная область применения — производство химических волокон (см. 42.3).

Аминопласты

Типы: меламино-формальдегидные смолы, дициандиамидо-формальдегидные смолы, карбамидо-формальдегидные (мочевино-формальдегидные) смолы.

Получение. Поликонденсация между формальдегидом и меламином (см. 39.1), дициандиамидом (см. 14.3), карбамидом (см. 14.3). Схема синтеза меламино-формальдегидной смолы:

$$\cdots + H_2N{-}C_3N_3(NH_2){-}NH_2 + O{=}CH_2 + H_2N{-}C_3N_3(NH_2){-}NH_2 + O{=}CH_2 + \cdots \xrightarrow[-nH_2O]{}$$

$$\longrightarrow \cdots{-}NH{-}C_3N_3(NH{-}\cdots){-}NH{-}CH_2{-}NH{-}C_3N_3(NH{-}\cdots){-}NH{-}CH_2{-}\cdots$$

Все аминогруппы вступают в реакцию, в результате образуются пространственно разветвленные молекулы. При нагревании водного раствора исходных веществ получается форполимер, который либо непосредственно используют для приготовления прессмассы, включающей наполнители, либо осушают распылением.

Переработка. Прессование в пресс-форме или литьевое прессование, формование литьем под давлением с одновременным отверждением.

Свойства. Реактопласт, рабочая температура использования 100—130 °С, других аминопластов — до 90 °С; при более высоких температурах разлагаются. В отличие от фенопластов не имеют запаха, вкуса и цвета, хотя

легко красятся во все цвета, светостойкие. Плотность 1,5—2,0 г/см³. Относительно хрупкие. Обладают хорошими электроизоляционными свойствами.

Применение. Материал для изготовления электротехнических изделий (корпуса приборов, выключателей, штепсельных розеток), декоративных бумажнослойных пластиков и синтетического шпона для отделки мебели и интерьеров. Компонент древесно-стружечных плит, искусственного мрамора, тепло- и звукоизоляционных материалов.

Полиуретаны

В основной цепи макромолекул полиуретанов содержатся уретановые группы —NH—CO—O—.

Получение. Полиприсоединение между многофункциональными изоцианатами и многоатомными спиртами:

$$n\,\mathrm{OCN{-}R{-}NCO} + n\,\mathrm{HO{-}R'{-}OH} \longrightarrow$$

диизоцианат — диол

$$\longrightarrow [\mathrm{{-}CO{-}NH{-}R{-}NH{-}CO{-}O{-}R'{-}O{-}}]_n$$

Такие реакции протекают с хорошей скоростью уже при комнатной температуре.

При взаимодействии диизоцианатов с диолами образуются линейные полиуретаны, а при взаимодействии триизоцианатов с триолами — пространственно-сетчатые полимеры.

Исходные изоцианаты для синтеза полиуретанов получают по реакции аминов с фосгеном, например гексаметилендиизоцианат образуется из гексаметилендиамина (1,6-диаминогексана):

$$\mathrm{OC}\boxed{\mathrm{Cl_2 + H_2}}\mathrm{N{-}(CH_2)_6{-}N}\boxed{\mathrm{H_2 + Cl_2}}\mathrm{CO} \longrightarrow \mathrm{OCN{-}(CH_2)_6{-}NCO} + 4\mathrm{HCl}$$

Аналогично получаются 2,4-толуилендиизоцианат $C_6H_3(CH_3)(NCO)_2$ и 4,4′-дифенилметандиизоцианат $OCN{-}C_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_4{-}NCO$.

В качестве второго исходного компонента используют олигомерные полиэфиры (простые и сложные) с концевыми гидроксильными группами:

$$\mathrm{HO{-}[{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}]_m{-}CH_2OH} \qquad m = 5{-}80$$

$$\mathrm{HO{-}R'{-}[{-}OCO{-}R{-}CO{-}O{-}R'{-}]_n{-}OH}, \qquad n = 2{-}20$$

Свойства. Линейные полиуретановые полимеры термопластичны, при образовании пространственных структурных сеток становятся высокоэластичными (см. 42.2) и приобретают свойства реактопластов. Свойства полиуретанов сильно зависят от природы исходных компонентов и введенных добавок. Часто получаются в виде вспененных материалов — *пенополиуретанов*.

Применение. Около 60 % полиуретанов — это эластичные вспененные материалы (с открытыми порами), 20 % — твердые вспененные материалы (с замкнутыми ячейками); оба вида могут быть получены в форме интегральных пенопластов, служащих декоративно-конструкционными материалами. Используются в производстве пластмасс, эластомеров, лаков, клеев, герметиков, синтетических волокон (см. 42.3), искусственной кожи и др.

Полиметилметакрилат

Получение. Полимеризация метилового эфира метакриловой кислоты:

$$n\,CH_2{=}C(CH_3)(COOCH_3) \longrightarrow [-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-]_n$$

Процесс проводят обычно способом полимеризации в массе.

Свойства. Термопласт, рабочая температура использования до 70 °C. Представляет собой аморфный, бесцветный, прозрачный, как стекло, материал, плотность 1,18 г/см³. Горючий, ударопрочный. Не чувствителен к воздействиям атмосферной среды.

Применение. Как «органическое стекло» (плексиглас), для производства светотехнических изделий, протезов, линз, призм в приборостроении, основа лаков и клеев.

Политетрафторэтилен (тефлон, фторопласт-4)

Получение. Полимеризация тетрафторэтилена:

$$n\,CF_2{=}CF_2 \longrightarrow [-CF_2-CF_2-]_n$$

Обычно проводят эмульсионную полимеризацию.

Свойства. Белый, слегка прозрачный материал, воскообразный на ощупь. Интервал рабочих температур эксплуатации от —200 до +260 °C. Плотность 2,1—2,2 г/см³. Устойчив по отношению к озону, хлору, фтороводородной кислоте, царской водке, горячей азотной кислоте и концентрированным растворам щелочей, а также ко всем органическим растворителям (изделия под механической нагрузкой поглощают растворитель при температурах выше 150 °C). Разрушается расплавами щелочных металлов, фтором и трифторидом хлора. Не воспламеняется; неядовит; светостойкий, в том числе и по отношению к ультрафиолетовому излучению. Обладает низкой адгезией, поэтому очень плохо склеивается с другими материалами. Проявляет хорошие диэлектрические свойства.

Переработка. Прессование и спекание порошка при 350—360 °C, затем обработка резанием.

Применение. Конструкционный материал или покрытие для аппаратов в химической технологии особо чистых веществ; материал для изготовления специальных технических изделий (уплотнителей, колец, шлангов, труб. лент) и изделий с очень низким коэффициентом трения; электроизоляционный материал, используется для покрытия сковородок и кастрюль.

Известны и другие фтор(хлор)содержащие полимеры (фторопласты, фторлоны, например, **полифторуглероды,** получаемые полимеризацией фторсодержащих мономеров, и **политрифторхлорэтилен** (фторопласт-3) $[-CFCl-CF_2-]_n$ — термопластичный полимер, который используется для создания антикоррозионных покрытий, в производстве радио- и электротехнических изделий.

Поливинилацетат

Получение. Полимеризация винилацетата:

$$n\,CH_2{=}CH(O-CO-CH_3) \longrightarrow [-CH_2-CH(O-CO-CH_3)-]_n$$

Применение. Данный термопласт обладает хорошей адгезией ко многим материалам (бумаге, коже, ткани, древесине), поэтому является основой клеев и связующим в производстве полимербетона. Используется как пленкообразователь в производстве эмульсионных красок и лаков, как реагент в синтезе поливинилового спирта.

Поликарбонат на основе диана

Поликарбонат на основе диана (принятое сокращенное название «поликарбонат») представляет собой сложный полиэфир угольной кислоты и дифенилолпропана (диана).

Получение. Поликонденсация дифенилолпропана с фосгеном в присутствии основных катализаторов:

$$\cdots + \boxed{H}\,O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O\,\boxed{H + Cl}\,CO\,\boxed{Cl} +$$

$$+ \boxed{H}\,O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O\,\boxed{H + Cl}\,CO\,\boxed{Cl} \xrightarrow[-mHCl]{}$$

$$\rightarrow \cdots-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CO-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CO-\cdots$$

Число мономеров дифенилолпропана в макромолекуле может достигать 500.

Свойства. Термопласт, интервал рабочих температур использования от —100 до +135 °С. Может быть получен бесцветным и прозрачным, но хорошо окрашивается в любой цвет. С трудом воспламеняется и обладает способностью к самогашению. Физиологически инертен. Устойчив к действию горячей воды, но нестоек по отношению к щелочам, ароматическим углеводородам, сложным эфирам и кетонам. Проявляет хорошие прочностные свойства.

Переработка. Формование методами литья под давлением и экструзии, обработка резанием.

Применение. Антикоррозионный и конструкционный материал в химической промышленности и машиностроении; высокочастотный диэлектрик в радиоэлектронике.

Пластмассы на основе производных целлюлозы

Исходное вещество — целлюлозу получают в основном из древесины (древесная целлюлоза) в виде белого волокнистого материала. Очень редко используется казеин, вырабатываемый из молока.

Заместители в звене триацетата целлюлозы: $OCOCH_3$, $OCOCH_3$, CH_2OCOCH_3; в звене динитрата целлюлозы: ONO_2, OH, CH_2ONO_2.

Триацетат целлюлозы

Динитрат целлюлозы

Ацетаты целлюлозы, из них полным производным является триацетат целлюлозы (триацетилцеллюлоза). Его получают этерификацией целлюлозы с уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты при 60 °С в течение 4—5 ч. При частичном омылении триацетата целлюлозы водным раствором уксусной кислоты образуется важнейшее производное — вторичный ацетат целлюлозы, содержащий на каждое глюкозное ядро 2,5 ацетильных групп.

Вторичный ацетат целлюлозы представляет собой термопласт, верхняя рабочая температура 170 °С. Бесцветный материал, плотность 1,3 г/см^3. Жесткий и стойкий к истиранию. Устойчив по отношению к воде и бензину, но неустойчив к кислотам, щелочам и некоторым органическим растворителям, например к ацетону, этилацетату в смеси с этанолом.

Триацетат целлюлозы термопластичен только с пластификаторами, верхняя рабочая температура 120 °С.

Ацетаты целлюлозы перерабатывают при использовании пластификаторов формованием литьем под давлением и экструзией; для получения пленок готовят растворы в специальных смесях растворителей. Триацетат целлюлозы служит основой негорючих кинофотопленок; вторичный ацетат целлюлозы используется в производстве ацетатного волокна (см. 42.3), электроизоляции, лаков и др.

Целлулоид — пластмасса на основе динитрата целлюлозы, пластифицированного камфорой или ее синтетическими аналогами. Получают этерификацией целлюлозы азотной кислотой при 20—35 °С до образования динитрата целлюлозы (коллоксилина), к которому добавляют этанольный раствор камфоры. Полученную гомогенную массу вальцуют, прессуют и сушат.

Целлулоид представляет собой термопласт, рабочая температура использования до 60 °С. Бесцветный, прозрачный материал, хорошо окрашивается, плотность 1,38 г/см^3. При 70—80 °С размягчается. Очень легко воспламеняется. Устойчив к действию воды, кислот и бензина. Растворяется в ацетоне и низших сложных эфирах.

Перерабатывают горячим прессованием, механической обработкой (строганием в листы), полировкой. Применяют для изготовления игрушек, галантерейных и канцелярских товаров, оправ для очков и т. д.

Вулканизованная фибра, получают при набухании целлюлозной массы в горячем 70 %-ом растворе хлорида цинка(II) с последующим вальцеванием, прессованием, промывкой и сушкой. Представляет собой твердый непрозрачный материал, плотность 1,25—1,50 г/см^3. Износостойкая, устойчивая к удару и изгибу. Нетермопластична, но ограниченно формуется при нагревании, верхняя рабочая температура 70 °С (растрескивание отсутствует); плотность 1,25—1,50 г/см^3; чувствительна к влажности, поэтому изделия из фибры импрегнируются; нечувствительна к органическим растворителям. Применяют как электро- и теплоизоляционный материал, для уплотнения мест соединения в приборах и аппаратах, в качестве заменителя кожи для изготовления изделий бытового назначения, например фибровых чемоданов.

Регенеративная целлюлоза, состоит из сильно деструктурированной и гидратизированной целлюлозы. Получается переводом целлюлозы в растворимые производные с последующим осаждением. Используется как сырье для производства химических волокон и пленок (см. 42.3), пенопластов и губчатой резины.

42.2. ЭЛАСТОМЕРЫ

Эластомеры — природные или искусственно полученные высокомолекулярные материалы с высокоэластичными свойствами. Типичные эластомеры — каучуки и резины.

Макромолекулы эластомеров представляют собой скрученные в клубки цепи. При растяжении материала цепи вытягиваются, а при снятии внешней силы растяжения снова скручиваются (эластичность каучуков и резин).

Натуральный каучук

Состав: полимер *цис*-1,4-изопрена

$$[—CH_2—C(CH_3)=CH—CH_2—]_n \qquad n = 4000—10\,000$$

содержащий природные примеси.

Получение. Из натурального латекса — млечного сока каучуконосных растений (главным образом гевеи бразильской) с добавлением муравьиной или уксусной кислоты. При этом происходит коагуляция латекса с образованием геля, который промывают водой и прокатывают в листы (так называемый креп).

Вулканизация — превращение пластичного сырого каучука в эластичную резину — материал, обладающий лучшими физико-механическими и эксплуатационными свойствами, чем у каучука. При *горячей вулканизации* смесь каучука с серой и другими веществами (ускорителями, наполнителями, мягчителями и т. д.) подвергают нагреванию выше 100 °С. При взаимодействии серы с каучуком происходит образование сульфидных и полисульфидных связей между макромолекулами каучука с формированием пространственной структуры («сшивание» линейных макромолекул). Продукты вулканизации: мягкие резины (содержат 5—10 % S) и твердые резины (30—50 % S). Для получения резины, пригодной для изготовления тонкостенных изделий, проводят *холодную вулканизацию* с помощью дихлорида дисеры S_2Cl_2.

Свойства. Сырой каучук окрашен в цвета от желтого до коричневого, плотность 0,94 г/см^3. Не растворим в воде, растворим в жидких углеводородах и их хлорпроизводных. Резина отличается от каучука повышенной эластичностью, более высокой плотностью и набухаемостью в органических растворителях. Каучуки и резины «стареют», т. е. теряют прочность и эластичность, но приобретают липкость и хрупкость при действии света, теплоты и кислорода воздуха; для предотвращения потери полезных свойств в состав каучуков и резин вводят противостарители (аминосоединения, спирты и фенолы).

Синтетический каучук

Основные типы: бутадиен-стирольный (25—55 % стирола); бутадиен-нитрильный (25—35 % акрилонитрила); *цис*-1,4-полибутадиеновый (бутадиеновый).

Получение. Полимеризация бутадиена или смеси его со вторым компонентом.

Пример. Получение бутадиенового каучука полимеризацией бутадиена в растворе с участием металлорганических катализаторов.

$$nCH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow [{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}]_n$$

Смешанные каучуки получают, проводя эмульсионную полимеризацию, для чего непрерывно перемешивают при 5 °C водную эмульсию сжиженного под давлением бутадиена со стиролом или акрилонитрилом, содержащую другие необходимые компоненты — эмульгатор, инициатор, катализатор, буферное вещество. Образуется синтетический латекс («каучуковое молоко»), из которого каучук выделяют коагуляцией с помощью уксусной кислоты или раствора соли.

Вулканизация, см. выше.

Свойства. Технически полезные свойства синтетического каучука достигаются вулканизацией и введением различных специальных добавок. Так, стойкость к истиранию повышают введением активной сажи, устойчивость к старению — введением ароматических аминов (*N*-фенил-β-нафтиламин и др.), для повышения эластичности используются пластификаторы (мягчители). Бутадиен-нитрильные каучуки отличаются бензино- и маслостойкостью.

В целом, синтетические каучуки могут быть получены более устойчивыми к старению и действию истирания, более термостойкими, более устойчивыми к химическим реактивам по сравнению с натуральным каучуком, однако при этом они становятся более твердыми, что усложняет переработку. Для получения высокоэластичных и особо мягких резин применяют только натуральный каучук или его смеси с различными синтетическими каучуками. Наиболее близок по свойствам к натуральному каучуку синтетический бутадиеновый каучук.

Применение. Материал для крупномасштабного производства резинотехнических, медицинских и бытовых изделий (транспортные шины, конвейерные ленты, пенопласты, резиновая обувь, резиновые перчатки и др.). Примерно две трети мирового потребления каучука приходится на его синтетические сорта.

Другие эластомеры

Полиуретановые эластомеры (уретановые эластомеры), см. 41.1, получают в виде массивных блоков, химических волокон и пенопластов. Значительно превосходят натуральный каучук практически по всем технически важным свойствам, в частности, по эластичности.

Микропористый полиуретан (пенополиуретан, поролон) готовят с введением в исходную реакционную смесь водосодержащего компонента (вода — вспенивающий агент). При полиприсоединении с одновременным формованием создается искусственная пена под действием диоксида углерода, выделяющегося в результате реакции:

$$R{-}NCO + H_2O \longrightarrow R{-}NH_2 + CO_2$$

При затвердевании вспененная масса сохраняет резиноподобные свойства.

Полисульфидные каучуки (тиоколы) получают поликонденсацией α,ω-дигалогенпроизводных с полисульфидами натрия. Например, состав полисульфид-

ного каучука может быть таким:

$$[-CH_2-CH_2-S-S-S-S-]_n$$

Число групп CH_2 и атомов S меняется в зависимости от сорта тиокола. Эластичность и стойкость таких каучуков невелика; рабочий интервал температур от —40 до +120 °С. К достоинствам тиоколов относятся масло-, бензино-, свето- и озоностойкость, инертность по отношению к кислотам и щелочам, водо- и газонепроницаемость. Используются как компоненты герметиков, клеев, защитных покрытий и других изделий.

Бутилкаучук, сополимер изобутилена с бутадиеном или изопреном (до 5 %), в основном по составу представляет собой полиизобутилен:

$$[-C(CH_3)_2-CH_2-]_n$$

Резины, получаемые из бутилкаучука, газонепроницаемы, тепло-, атмосферо- и паростойки, инертны по отношению к кислотам и щелочам, животным и растительным маслам.

Силиконовые каучуки, см. 41.2.

42.3. ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Общая характеристика

Волокнистый материал — гибкие тела природного и синтетического происхождения, перерабатываемые в текстильную пряжу или изделия. Подразделяются на две основные группы: ограниченные по длине волокна и неограниченные по длине мононити.

Мононить — одиночная нить, которая потенциально может иметь бесконечную длину; получается в природных условиях, например, шелковая нить производится гусеницей шелкопряда, или с помощью технических средств (фильер).

Волокно — гибкое и прочное тело, имеет длину в несколько сантиметров; химическое волокно получают измельчением (разрезанием) пучков многих мононитей.

Типы волокон. В зависимости от происхождения волокна классифицируются на природные и химические.

Природные волокна, или натуральные волокна, подразделяются на:

белковые волокна (животного происхождения): шерсть, например овечья, и шелк — волокно, вырабатываемое почти исключительно тутовым шелкопрядом;

целлюлозные волокна (растительного происхождения): хлопок, джут, лен, пенька, реже волокна других растений семейства крапивных;

силикатные волокна: асбест (см. 14.5).

Химические волокна получаются из природных и синтетических полимеров. По сравнению с полимерами, составляющими основу пластмасс, волокнообразующие полимеры отличаются более высокой упорядоченностью молекул и, как следствие, проявлением особых физических свойств. В зависимости от природы исходного сырья химические волокна подразделяются на синтетические и искусственные.

К *синтетическим волокнам* относятся волокна, вырабатываемые из синтетических полимеров. Это полиамидные, полиакрилонитрильные, полиэфирные, полиуретановые и поливинилхлоридные волокна.

Искусственные волокна — продукты переработки высокомолекулярных природных веществ. К искусственным волокнам относятся: 1) волокна из регенерированной целлюлозы — *вискозное* и *медноаммиачное*; 2) целлюлозоэфирные волокна — *ацетатное* и *триацетатное*; 3) белковые химические волокна, например казеиновое волокно из молочного казеина (эти волокна не имеют промышленного значения); 4) резиновые волокна из природного (синтетического) каучука.

Группу неорганических волокон составляют силикатные волокна — стекло-, шлаковолокно и асбестовое волокно и металлические волокна.

Формование волокна. Основной стадией в производстве волокон является формование, которое проводят несколькими способами.

При *мокром формовании* материал волокна или его раствор продавливается через фильеры, изготовленные из тантала или золота, в жидкую осадительную ванну. Путем химического превращения или при удалении растворителя образуются мононити, соединенные в пучок.

При *сухом формовании* раствор материала волокна через фильеры выдавливают в канал с горячим воздухом; растворитель испаряется. При *формовании из расплава* расплав материала волокна затвердевает в пучок мононитей после прохождения фильер, охлаждаемых воздухом.

Вытяжка — многократное (от двух до двенадцати раз) растяжение нитей. В результате вытяжки их прочность значительно возрастает вследствие того, что происходит дальнейшее параллельное упорядочение макромолекул с возникновением новых межмолекулярных взаимодействий, главным образом мостиковых водородных связей.

Полиамидные волокна

Получение. Производство полиамидных волокон складывается из стадий получения капролактама, его полимеризации и формования волокон и нитей.

Получение капролактама. Гидрированием бензол переводят в циклогексан, который при 150 °C и 3,5 МПа (35 атм) каталитически окисляют кислородом воздуха до смеси циклогексанола с циклогексаноном, а затем до чистого кетона. Действием гидроксиламина (или сульфата гидроксиламмония) циклогексанон переводят в циклогексаноноксим, который путем обработки его дымящей серной кислотой превращается в ε-капролактам. Схема процесса:

$$\text{бензол } C_6H_6 \xrightarrow[\text{катализатор}]{\text{Гидрирование } (H_2)} \text{циклогексан } \begin{matrix} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{matrix} \xrightarrow[\text{(воздух)}]{\text{Окисление}}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} & CH_2 & \\ H_2C & & CHOH \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{matrix} \text{ (циклогексанол)} \xrightarrow{\text{Окисление}} \begin{matrix} & CH_2 & \\ H_2C & & C{=}O \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{matrix} \text{ (циклогексанон)} \xrightarrow{NH_2OH}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \diagup \quad \diagdown C{=}NOH \\ | \qquad\quad | \\ H_2C \diagdown \quad \diagup CH_2 \\ CH_2 \end{array} \xrightarrow{H_2SO_4} \begin{array}{l} H_2C{-}CH_2{-}C{\overset{\displaystyle O}{\diagup\!\!\diagup}} \\ | \qquad\qquad\quad \diagdown NH \\ | \qquad\qquad\quad \diagup \\ H_2C{-}CH_2{-}CH_2 \end{array}$$

циклогексаноноксим — ε-капролактам

По другому способу исходят из фенола, который окисляют на платиновом катализаторе до циклогексанона.

ε-Капролактам представляет собой белое кристаллическое вещество с очень неприятным запахом, т. пл. 69 °С; растворим в воде.

Полимеризацию обычно проводят непрерывным методом. Расплав капролактама, содержащий катализатор, выдерживают в печи (длина 6 м, диаметр 1 м) в течение 5—20 ч при 240—280 °С. Схема процесса:

$$n\,(CH_2)_5\begin{array}{l} \diagup CO \\ \quad | \\ \diagdown NH \end{array} \longrightarrow [-CO-(CH_2)_5-NH-]_n$$

ε-капролактам — поликапроамид

После удаления низкомолекулярных продуктов расплав поликапроамида поступает в формовочные машины.

Формование из расплава осуществляют в атмосфере азота, поскольку поликапроамид при температуре выше 100 °С реагирует с кислородом. Нити подвергают 3—4-кратной вытяжке.

Свойства. Полиамидные волокна — термопластичные полимеры. Характеризуются легкостью, высокой прочностью, выдерживают очень высокое растяжение, сжатие или изгиб. Воспламеняются с трудом. Имеют малую гигроскопичность; максимальная температура глажения 150 °С. Атмосферостойкие, но (без специальных присадок) чувствительны к действию света.

Применение. В виде штапельного волокна (дедерон, перлон, найлон) используются для изготовления товаров широкого потребления, кордных нитей для шин и других резинотехнических изделий, в производстве фильтров, рыболовных сетей, канатов и др.

Полиакрилонитрильные волокна

Получение. Производство полиакрилонитрильных волокон складывается из стадий получения акрилонитрила, его полимеризации и формования волокон нитей.

Получение акрилонитрила основано на реакции окисления пропилена воздухом в аммиачной среде, процесс ведут при 400—450 °С в присутствии водяного пара и катализатора Bi_2O_3/MoO_3:

$$2CH_2{=}CH{-}CH_3 + 2NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2CH_2{=}CH{-}CN + 6H_2O$$

Акрилонитрил представляет собой бесцветную жидкость с неприятным запахом, т. кип. 77,6 °С; мало растворим в воде. Ядовит. Помимо производства волокна, акрилонитрил используется для получения синтетического каучука (см. 42.2).

Полимеризацию проводят в растворе диметилформамида:

$$n\,CH_2{=}CH{-}CN \longrightarrow [{-}CH_2{-}CH(CN){-}]_n$$

Полученный раствор полимера поступает на стадию формования волокна. Полиакрилонитрил — белый, растворимый лишь в некоторых растворителях порошок, при 250 °С разлагается без плавления.

Формование волокна осуществляется из раствора полиакрилонитрила в диметилформамиде в формовочных машинах; в качестве осадительной ванны используется смесь растворителя с водой. Волокна подвергают 4—6-кратной вытяжке.

Свойства. Полиакрилонитрильные волокна нетермопластичны. Не разрушаются при кипячении в воде, устойчивы к глажению до 150 °С, чрезвычайно стойки к воздействиям атмосферной среды, свету и различным растворителям. Воспламеняются с трудом. На ощупь сходны с шерстью; имеют высокую эластичность и устойчивость к приданной форме. Им свойственны хорошие теплоизоляционные свойства, а также малая истираемость, низкие гигроскопичность, усадка и сминаемость.

Применение. В виде штапельного волокна (орлон и др.) используются в производстве верхнего трикотажа, мехов, ковров, фильтровальных тканей, в смеси с хлопком — брезентов и др.

Полиэфирные волокна

Получение. Формование волокна из расплава насыщенных полиэфиров (см. 42.1), в основном полиэтилентерефталата, с последующей вытяжкой в 4—5 раз. Полиэтилентерефталат синтезируют методом поликонденсации терефталевой кислоты с этиленгликолем при повышенной температуре:

$$n\,HOOC{-}C_6H_4{-}COOH + n\,HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[-2nH_2O]{} \left[{-}OC{-}C_6H_4{-}CO{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}\right]_n$$

Сложный полиэфир может быть получен переэтерификацией диметилового эфира терефталевой кислоты с этиленгликолем с последующей поликонденсацией.

Свойства. Полиэфирные волокна термопластичны, размягчаются при 240 °С, плавятся при 260 °С. Имеют низкую гигроскопичность и быструю высыхаемость. Очень прочные на разрыв, светоустойчивы. Хорошо сохраняют форму, ткани из этих волокон при температурах ниже 80 °С не мнутся (при стирке нельзя кипятить). Неустойчивы по отношению к горячим растворам кислот и щелочей. Обладают высокими эластичными и теплоизоляционными качествами.

Применение. В виде штапельного волокна (лавсан, дакрон) используются в производстве верхней одежды, тюля, ковров, технического сукна, фильтровальных тканей, в виде нити — в производстве шинного корда, тканей для конвейерных лент, пожарных рукавов и т. п.

Полиуретановые волокна

Получение. Сухое или мокрое формование из растворов эластичных полиуретанов (см. 42.1) в диметилформамиде.

Свойства. Полиуретановые волокна — важнейший эластичный материал, по растяжимости они равноценны резиновым нитям. Размягчаются при 175 °С. По сравнению с природным и синтетическим каучуком более твердые, стойкие к истиранию, легкие, тепло- и атмосферостойкие. Устойчивы к химическим реактивам (важное свойство при химической чистке изделий) и водостойки, хорошо окрашиваются; обладают более высоким модулем упругости. Существенный недостаток их — темнеют на солнечном свету, поэтому почти сразу после получения они имеют коричневую окраску.

Применение. Материал для изготовления эластичного текстиля — спортивной одежды, в том числе купальных и лыжных костюмов, корсетных изделий, специальных чулок. Часто используется в смеси с другими материалами.

Поливинилхлоридные волокна

Получение. Мокрое формование из растворов поливинилхлорида в ацетонсодержащих смешанных растворителях; осадительной ванной служит вода.

Свойства. Поливинилхлоридные волокна термопластичны, при температуре ≈75 °С размягчаются. Устойчивы к действию кислот, воды и щелочей, стойки к гниению и тлению, чувствительны к органическим растворителям. Воспламеняются с трудом, легко электролизуются.

Применение. Материал для производства фильтрующих и драпировочных тканей, спецодежды, нетканых материалов, лечебного белья. Часто используется в смесях с другими волокнами (для взаимного улучшения эксплуатационных свойств).

Искусственные волокна

Вискозное и медноаммиачное волокна (из регенерированной целлюлозы). Для получения *вискозного волокна* листы технической целлюлозы обрабатывают 20 %-ным раствором гидроксида натрия с переводом в щелочную целлюлозу, затем действием сероуглерода получают ксантогенат целлюлозы — сложный эфир целлюлозы и дитиоугольной кислоты HO—CS(SH). Щелочной раствор ксантогената целлюлозы называется *вискозой*. При мокром формовании нитей в разбавленной серной кислоте ксантогенат расщепляется с регенерацией CS_2, а целлюлоза переходит в содержащий воду материал — вискозное (гидратцеллюлозное) волокно.

Медноаммиачное волокно формуют мокрым способом из раствора целлюлозы в водном растворе гидроксида тетраамминмеди(II) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$.

Вискозное и медноаммиачное волокна по свойствам похожи на растительные волокна (хлопок), однако менее прочные, особенно в мокром состоянии и при высокой влажности; стойки к глажению. Из них изготавливают штапельное волокно и текстильную нить для производства ковров, сукна (в смеси с шерстью), легких шелковых тканей, трикотажных изделий, технических тканей и т. д.

Целлофан — пленка из гидратцеллюлозы, образующаяся при формовании вискозы через щелевую или кольцевую фильеру в осадительную ванну, содержащую сернокислый водный раствор сульфата натрия. **Вискозная губка** применяется как газообразующее (раздувающее) средство.

Ацетатные волокна. Формование проводят сухим способом из раствора вторичного ацетата целлюлозы (см. 42.1) в ацетоне. Эти волокна термопластичны, ткани из них подвергаются глажению до 80 °C, плавятся при 210—220 °C. Ацетатные волокна на ощупь, а также по блеску, мягкости и прочности похожи на натуральный шелк. Неустойчивы по отношению ко многим органическим растворителям, чувствительны к действию кислот и щелочей. Применяют в виде текстильной нити в производстве трикотажных изделий, платьевых тканей, сигаретных фильтров и др.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Русские и латинские названия, символы и порядковые номера химических элементов

Русское название	Латинское название	Символ, порядковый номер	Русское название	Латинское название	Символ, порядковый номер
Азот	Nitrogenium	$_{7}N$	Европий	Europium	$_{63}Eu$
Актиний	Actinium	$_{89}Ac$	Железо	Ferrum	$_{26}Fe$
Алюминий	Aluminium	$_{13}Al$	Золото	Aurum	$_{79}Au$
Америций	Americium	$_{95}Am$	Индий	Indium	$_{49}In$
Аргон	Argon	$_{18}Ar$	Иод	Iodum	$_{53}I$
Астат	Astatium	$_{85}At$	Иридий	Iridium	$_{77}Ir$
Барий	Barium	$_{56}Ba$	Иттербий	Ytterbium	$_{70}Yb$
Бериллий	Beryllium	$_{4}Be$	Иттрий	Yttrium	$_{39}Y$
Берклий	Berkelium	$_{97}Bk$	Кадмий	Cadmium	$_{48}Cd$
Бор	Borum	$_{5}B$	Калий	Kalium	$_{19}K$
Бром	Bromum	$_{35}Br$	Калифорний	Californium	$_{98}Cf$
Ванадий	Vanadium	$_{23}V$	Кальций	Calcium	$_{20}Ca$
Висмут	Bismuthum	$_{83}Bi$	Кислород	Oxygenium	$_{8}O$
Водород	Hydrogenium	$_{1}H$	Кобальт	Cobaltum	$_{27}Co$
Вольфрам	Wolframium	$_{74}W$	Кремний	Silicium	$_{14}Si$
Гадолиний	Gadolinium	$_{64}Gd$	Криптон	Krypton	$_{36}Kr$
Галлий	Gallium	$_{31}Ga$	Ксенон	Xenon	$_{54}Xe$
Гафний	Hafnium	$_{72}Hf$	Курчатовий	Kurtchatovium	$_{104}Ku$
Гелий	Helium	$_{2}He$	Кюрий	Curium	$_{96}Cm$
Германий	Germanium	$_{32}Ge$	Лантан	Lanthanum	$_{57}La$
Гольмий	Holmium	$_{67}Ho$	Литий	Lithium	$_{3}Li$
Диспрозий	Dysprosium	$_{66}Dy$	(Лоуренсий) *	(Lawrencium)	$_{103}(Lr)$

Русское название	Латинское название	Символ, порядковый номер	Русское название	Латинское название	Символ, порядковый номер
Лютеций	Lutetium	$_{71}\mathrm{Lu}$	Самарий	Samarium	$_{62}\mathrm{Sm}$
Магний	Magnesium	$_{12}\mathrm{Mg}$	Свинец	Plumbum	$_{82}\mathrm{Pb}$
Марганец	Manganum	$_{25}\mathrm{Mn}$	Селен	Selenium	$_{34}\mathrm{Se}$
Медь	Cuprum	$_{29}\mathrm{Cu}$	Сера	Sulfur	$_{16}\mathrm{S}$
Менделевий	Mendelevium	$_{101}\mathrm{Md}$	Серебро	Argentum	$_{47}\mathrm{Ag}$
Молибден	Molybdaenum	$_{42}\mathrm{Mo}$	Скандий	Scandium	$_{21}\mathrm{Sc}$
Мышьяк	Arsenicum	$_{33}\mathrm{As}$	Стронций	Strontium	$_{38}\mathrm{Sr}$
Натрий	Natrium	$_{11}\mathrm{Na}$	Сурьма	Stibium	$_{51}\mathrm{Sb}$
Неодим	Neodymium	$_{60}\mathrm{Nd}$	Таллий	Thallium	$_{81}\mathrm{Tl}$
Неон	Neon	$_{10}\mathrm{Ne}$	Тантал	Tantalum	$_{73}\mathrm{Ta}$
Нептуний	Neptunium	$_{93}\mathrm{Np}$	Теллур	Tellurium	$_{52}\mathrm{Te}$
Никель	Niccolum	$_{28}\mathrm{Ni}$	Тербий	Terbium	$_{65}\mathrm{Tb}$
Нильсборий	Nielsbohrium	$_{105}\mathrm{Ns}$	Технеций	Technetium	$_{43}\mathrm{Tc}$
Ниобий	Niobium	$_{41}\mathrm{Nb}$	Титан	Titanium	$_{22}\mathrm{Ti}$
(Нобелий)*	(Nobelium)	$_{102}(\mathrm{No})$	Торий	Thorium	$_{90}\mathrm{Th}$
Олово	Stannum	$_{50}\mathrm{Sn}$	Тулий	Thulium	$_{69}\mathrm{Tm}$
Осмий	Osmium	$_{76}\mathrm{Os}$	Углерод	Carboneum	$_{6}\mathrm{C}$
Палладий	Palladium	$_{46}\mathrm{Pd}$	Уран	Uranium	$_{92}\mathrm{U}$
Платина	Platinum	$_{78}\mathrm{Pt}$	Фермий	Fermium	$_{100}\mathrm{Fm}$
Плутоний	Plutonium	$_{94}\mathrm{Pu}$	Фосфор	Phosphorus	$_{15}\mathrm{P}$
Полоний	Polonium	$_{84}\mathrm{Po}$	Франций	Francium	$_{87}\mathrm{Fr}$
Празеодим	Praseodymium	$_{59}\mathrm{Pr}$	Фтор	Fluorum	$_{9}\mathrm{F}$
Прометий	Promethium	$_{61}\mathrm{Pm}$	Хлор	Chlorum	$_{17}\mathrm{Cl}$
Протактиний	Protactinium	$_{91}\mathrm{Pa}$	Хром	Chromium	$_{24}\mathrm{Cr}$
Радий	Radium	$_{88}\mathrm{Ra}$	Цезий	Caesium	$_{55}\mathrm{Cs}$
Радон	Radon	$_{86}\mathrm{Rn}$	Церий	Cerium	$_{58}\mathrm{Ce}$
Рений	Rhenium	$_{75}\mathrm{Re}$	Цинк	Zincum	$_{30}\mathrm{Zn}$
Родий	Rhodium	$_{45}\mathrm{Rh}$	Цирконий	Zirconium	$_{40}\mathrm{Zr}$
Ртуть	Mercurius	$_{80}\mathrm{Hg}$	Эйнштейний	Einsteinium	$_{99}\mathrm{Es}$
Рубидий	Rubidium	$_{37}\mathrm{Rb}$	Эрбий	Erbium	$_{68}\mathrm{Er}$
Рутений	Ruthenium	$_{44}\mathrm{Ru}$			

* Название и символ элемента не являются общепринятыми.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Распределение электронов в атомах элементов *

Z	Элемент	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
1	H	*1*																	
2	He	*2*																	
3	Li	2	*1*																
4	Be	2	*2*																
5	B	2	2	*1*															
6	C	2	2	*2*															
7	N	2	2	*3*															
8	O	2	2	*4*															
9	F	2	2	*5*															
10	Ne	2	2	*6*															
11	Na	2	2	6	*1*														
12	Mg	2	2	6	*2*														
13	Al	2	2	6	2	*1*													
14	Si	2	2	6	2	*2*													
15	P	2	2	6	2	*3*													
16	S	2	2	6	2	*4*													
17	Cl	2	2	6	2	*5*													
18	Ar	2	2	6	2	*6*													
19	K	2	2	6	2	6		*1*											
20	Ca	2	2	6	2	6		*2*											
21	Sc	2	2	6	2	6	*1*	2											
22	Ti	2	2	6	2	6	*2*	2											
23	V	2	2	6	2	6	*3*	2											
24	Cr	2	2	6	2	6	*5*	1	←										
25	Mn	2	2	6	2	6	*5*	2											
26	Fe	2	2	6	2	6	*6*	2											
27	Co	2	2	6	2	6	*7*	2											

Продолжение

Z	Элемент	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
28	Ni	2	2	6	2	6	*8*	2											
29	Cu	2	2	6	2	6	*10*	1	←										
30	Zn	2	2	6	2	6	*10*	2											
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	*1*										
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	*2*										
33	As	2	2	6	2	6	10	2	*3*										
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	*4*										
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	*5*										
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	*6*										
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			*1*							
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			*2*							
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	*1*		2							
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	*2*		2							
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	*4*		1	←						
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	*5*		1	←						
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	*5*		2							
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	*7*		1	←						
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	*8*		1	←						
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	*10*		0	←						
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	*10*		1	←						
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	*10*		2							
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	*1*						
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	*2*						
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	*3*						
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	*4*						
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	*5*						
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	*6*						

55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			*1*			
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			*2*			
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10	*0*	2	6	1		2	←		
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	*1*	2	6	1		2	←		
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	*3*	2	6	0		2			
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	*4*	2	6	0		2			
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	*5*	2	6	0		2			
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	*6*	2	6	0		2			
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	*7*	2	6	0		2			
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	*7*	2	6	1		2	←		
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	*9*	2	6	0		2			
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	*10*	2	6	0		2			
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	*11*	2	6	0		2			
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	*12*	2	6	0		2			
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	*13*	2	6	0		2			
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	*14*	2	6	0		2			
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	*1*		2			
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	*2*		2			
73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	*3*		2			
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	*4*		2			
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	*5*		2			
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	*6*		2			
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	*7*		2			
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	*9*		1	←		
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	*10*		1	←		
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	*10*		2			
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	*1*		
82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	*2*		
83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	*3*		
84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	*4*		
85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	*5*		
86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	*6*		
87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		*1*
88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		*2*
89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	*0*	2	6	1	2 ←

Продолжение

Z	Элемент	1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	5*f*	6*s*	6*p*	6*d*	7*s*
90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	*0*	2	6	2	2 ←
91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	*2*	2	6	1	2 ←
92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	*3*	2	6	1	2 ←
93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	*4*	2	6	1	2 ←
94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	*6*	2	6	0	2
95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	*7*	2	6	0	2
96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	*7*	2	6	1	2 ←
97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	*9*	2	6	0	2
98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	*10*	2	6	0	2
99	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	*11*	2	6	0	2
100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	*12*	2	6	0	2
101	Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	*13*	2	6	0	2
102	(No)	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	*14*	2	6	0	2
103	(Lr)	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	*1*	2
104	Ku	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	*2*	2
105	Ns	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	*3*	2
106	106	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	*4*	2
107	107	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	*5*	2

* Число электронов на теоретически заполняемом подуровне (см. рис. 23) выделено курсивом. Конфигурации, отличающиеся от теоретических, обозначены горизонтальной стрелкой.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Относительные атомные массы элементов A_r

Относительные атомные массы приведены по Международной таблице 1987 г. (в скобках указана точность последней значащей цифры)

Элемент	A_r, а. е. м.	Элемент	A_r, а. е. м.	Элемент	A_r, а. е. м.
Ac	227,0278	H	1,00794 (7)	Pr	140,90765(3)
Ag	107,8682 (2)	He	4,002602 (2)	Pt	195,08 (3)
Al	26,981539 (5)	Hf	178,49 (2)	Pu	244,0642
Am	243,0614	Hg	200,59 (3)	Ra	226,0254
Ar	39,948 (1)	Ho	164.93032 (3)	Rb	85,4678 (3)
As	74,92159 (2)	I	126,90447 (3)	Re	186,207 (1)
At	209,9871	In	114,82 (1)	Rh	102,90550 (3)
Au	196,96654 (3)	Ir	192,22 (3)	Rn	222,0176
B	10,811 (5)	K	39,0983 (1)	Ru	101,07 (2)
Ba	137,327 (7)	Kr	83,80 (1)	S	32,066 (6)
Be	9,012182 (3)	(Ku)	261,11	Sb	121,75 (3)
Bi	208,98037 (3)	La	138,9055 (2)	Sc	44,955910 (9)
Bk	247,0703	Li	6,941 (2)	Se	78,96 (3)
Br	79,904 (1)	(Lr)	262,11	Si	28,0855 (3)
C	12,011 (1)	Lu	174,967 (1)	Sm	150,36 (3)
Ca	40,078 (4)	Md	258,10	Sn	118,710 (7)
Cd	112,411 (8)	Mg	24,3050 (6)	Sr	87,62 (1)
Ce	140,115 (4)	Mn	54,93805 (1)	Ta	180,9479 (1)
Cf	251,0796	Mo	95,94 (1)	Tb	158,92534 (3)
Cl	35,4527 (9)	N	14,00674 (7)	Tc	97,9072
Cm	247,0703	Na	22,989768 (6)	Te	127,60 (3)
Co	58,93320 (1)	Nb	92,90638 (2)	Th	232,0381
Cr	51,9961 (6)	Nd	144,24 (3)	Ti	47,88 (3)
Cs	132,90543 (5)	Ne	20,1797 (6)	Tl	204,3833 (2)
Cu	63,546 (3)	Ni	58,69 (1)	Tm	168,93421 (3)
Dy	162,50 (3)	(No)	259,1009	U	238,0289 (1)
Er	167,26 (3)	Np	237,0482	V	50,9415 (1)
Es	252,083	(Ns)	262,114	W	183,85 (3)
Eu	151,965 (9)	O	15,9994 (3)	Xe	131,29 (2)
F	18,9984032 (9)	Os	190,2 (1)	Y	88,90585 (2)
Fe	55,847 (3)	P	30,973762 (4)	Yb	173,04 (3)
Fm	257,0951	Pa	231,0359	Zn	65,39 (2)
Fr	223,0197	Pb	207,2 (1)	Zr	91,224 (2)
Ga	69,723 (1)	Pd	106,42 (1)	N106	263,118
Gd	157,25 (3)	Pm	144,9127	N107	262,12
Ge	72,61 (2)	Po	208,9824		

ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Шкала электроотрицательности χ элементов по Оллреду — Рохову

Элемент	χ	Элемент	χ	Элемент	χ
Ac	1,00	Gd	1,11	Po	1,76
Ag	1,42	Ge	2,02	Pr	1,07
Al	1,47	H	2,10	Pt	1,44
Am	1,20	He	5,50	Pu	1,22
Ar	3,20	Hf	1,23	Ra	0,97
As	2,20	Hg	1,44	Rb	0,89
At	1,90	Ho	1,10	Re	1,46
Au	1,42	I	2,21	Rh	1,45
B	2,01	In	1,49	Rn	2,06
Ba	0,97	Ir	1,55	Ru	1,42
Be	1,47	K	0,91	S	2,60
Bi	1,67	Kr	2,94	Sb	1,82
Bk	1,20	La	1,08	Sc	1,20
Br	2,74	Li	0,97	Se	2,48
C	2,50	Lu	1,14	Si	1,74
Ca	1,04	Md	1,20	Sm	1,07
Cd	1,46	Mg	1,23	Sn	1,72
Ce	1,08	Mn	1,60	Sr	0,99
Cf	1,20	Mo	1,30	Ta	1,33
Cl	2,83	N	3,07	Tb	1,10
Cm	1,20	Na	1,01	Tc	1,36
Co	1,70	Nb	1,23	Te	2,01
Cr	1,56	Nd	1,07	Th	1,11
Cs	0,86	Ne	4,84	Ti	1,32
Cu	1,75	Ni	1,75	Tl	1,44
Dy	1,10	(No)	1,20	Tm	1,11
Er	1,11	Np	1,22	U	1,22
Es	1,20	O	3,50	V	1,45
Eu	1,01	Os	1,52	W	1,40
F	4,10	P	2,10	Xe	2,40
Fe	1,64	Pa	1,14	Y	1,11
Fm	1,20	Pb	1,55	Yb	1,06
Fr	0,86	Pd	1,35	Zn	1,66
Ga	1,82	Pm	1,07	Zr	1,22

ПРИЛОЖЕНИЕ 5. Номенклатура неорганических веществ *

Построение химических формул и названий неорганических веществ подчиняется системе номенклатурных правил, являющихся результатом работы номенклатурной комиссии Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК).

Каждое вещество изображается формулой, отражающей его состав. В соответствии с этой формулой строится систематическое название вещества, также отражающее его состав. Кроме систематических названий для распространенных и хорошо известных веществ используются традиционные и специальные названия, не отвечающие в полной мере составу вещества, но более краткие и удобные для применения.

Бинарные соединения. Простейшие бинарные соединения состоят из атомов двух элементов. В формулах двухэлементных соединений символ электроположительного элемента (реального или условного катиона) записывают на первом месте, т. е. слева, а символ электроотрицательного элемента (реального или условного аниона) — на втором месте, т. е. справа. В названиях бинарных соединений первое слово с окончанием **-ид** обозначает электроотрицательный элемент (анион), а второе слово (в родительном падеже) отвечает электроположительному элементу (катиону).

Примеры.

$NaCl$ — хлорид натрия CaO — оксид кальция
K_2S — сульфид калия Mg_3N_2 — нитрид магния

Таким образом, в формулах бинарных соединений, содержащих по одному или по нескольку катионов или анионов, символы металлов предшествуют символам неметаллов, а из двух металлов или неметаллов слева указывается символ того элемента, который стоит в периоде Периодической системы левее, а в группе — ниже.

Примеры:

AlP — монофосфид алюминия $MgIBr$ — бромид-иодид магния
SiC — монокарбид кремния $KNaCl_2$ — хлорид натрия-калия
CO — монооксид углерода $Bi(Cl)O$ — оксид-хлорид висмута
ClF — монофторид хлора SCl_2O_2 — диоксид-дихлорид серы

Названия некоторых многоатомных анионов также имеют окончания **-ид:**

OH^- — гидроксид CN^- — цианид
O_2^{2-} — пероксид CN_2^{2-} — цианамид
O_2^- — надпероксид N_3^- — азид
O_3^- — озонид NH_2^- — амид

Исключения: OCN^- — цианат, NCS^- — тиоцианат.

---

* Приведены номенклатурные правила ИЮПАК, адаптированные к русскому языку. Более подробные сведения о номенклатуре неорганических веществ на русском языке можно найти в следующих работах: Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева, А. А. Цветков. Основы номенклатуры неорганических веществ/Под ред. Б. Д. Степина. М., Химия, 1983; Кан Р., Дермер О. Введение в химическую номенклатуру. Пер. с англ./Под ред. В. М. Потапова и Р. А. Лидина. М., Химия, 1983; Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ/Под ред. Р. А. Лидина. М., Химия, 1987. — *Прим. ред.*

Универсальным способом отражения стехиометрического отношения между атомами элементов в соединении (которое в формулах указывается с помощью подстрочных числовых индексов) являются числовые приставки: 1 — моно, 2 — ди, 3 — три, 4 — тетра и т. д.

Примеры:

CO — монооксид углерода
CO_2 — диоксид углерода
SO_2 — диоксид серы
SO_3 — триоксид серы
NO_2 — диоксид азота
N_2O_4 — тетраоксид диазота
N_2O_5 — пентаоксид диазота
Cl_2O — оксид дихлора
Cl_2O_7 — гиптаоксид дихлора
P_4O_{10} — декаоксид тетрафосфора
CCl_2O — оксид-дихлорид углерода
Hg_2Cl_2 — дихлорид диртути
Fe_3C — карбид трижелеза
$TiO(OH)_2$ — дигидроксид-оксид титана

С этой же целью в названии соединения можно записывать степень окисления катиона (если она известна, а заряд аниона строго определен).

Примеры:

$FeCl_2$ — хлорид железа(II)
$FeCl_3$ — хлорид железа(III)
V_2O_5 — оксид ванадия(V)
$Cr(OH)_2$ — гидроксид хрома(II)
$Cr(OH)_3$ — гидроксид хрома(III)
CrO_3 — оксид хрома(VI)

Для распространенных водородных соединений различных элементов существуют традиционные и специальные названия:

B_2H_6 — диборан(6)
B_4H_{10} — тетраборан(10)
HCN — циановодород
HF — фтороводород
HCl — хлороводород
HBr — бромоводород
HI — иодоводород
H_2O — вода
H_2S — сероводород
NH_3 — аммиак
N_2H_4 — гидразин
PH_3 — фосфин
AsH_3 — арсин
SiH_4 — (моно)силан

Водные растворы (aqua) некоторых из этих соединений имеют кислотную реакцию, и поэтому называются кислотами:

HCN (aqua) — циановодородная кислота
HF (aqua) — фтороводородная кислота
HCl (aqua) — хлороводородная кислота
H_2S (aqua) — сероводородная кислота

Аммиак в водном растворе находится в гидратированной форме:

$NH_3 \cdot H_2O$ — гидрат аммиака

Комплексные соединения. Принципы номенклатуры комплексных соединений применяются для построения систематических названий всех веществ, включающих многоэлементные электроположительные или (и) электроотрицательные составляющие.

Формула многоэлементной комплексной частицы (заряженной или нейтральной) включает центральный атом M и некоторое число *n* лигандов L: $[ML_n]$. Название такой частицы строится по следующей схеме:

Число одинаковых лигандов _ Название лигандов _ Название центрального атома

При этом названия анионных лигандов получают соединительную гласную **-о**, например:

F^- — фторо	OH^- — гидроксо
Cl^- — хлоро	CN^- — циано
O^{2-} — оксо	NCS^- — тиоцианато
S^{2-} — тио	H^- — гидридо

Названия нейтральных лигандов не изменяются (N_2 — диазот, N_2H_4 — гидразин, C_6H_6 — бензол и т. д.), кроме названий следующих распространенных лигандов:

H_2O — аква	CO — карбонил
NH_3 — аммин	NO — нитрозил

По традиции ион H^+ называют гидролигандом.

Названия нейтральных комплексов строятся без всяких добавлений, в названии катионных комплексов записывается степень окисления центрального атома, а названия анионных комплексов имеют окончание **-ат** и такое же указание степени окисления (для некоторых элементов в роли центральных атомов используются корни латинских названий элементов, т. е. вместо медь — купр, вместо железо — ферр и т. д.).

Примеры:

$[Cr(C_6H_6)_2]$ — дибензолхром
$[Co(NH_3)_3Cl_3]$ — трихлоротриамминкобальт
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ — сульфат тетраамминмеди (II)
$[Al(H_2O)_6]Cl_3$ — хлорид гексаакваалюминия (III)
$H[AuCl_4]$ — тетрахлороаурат (III) водорода
$Na_3[Al(H_2O)_2(OH)_4]$ — тетрагидроксодиакваалюминат (III) натрия
$K_4[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрат (II) калия
$K_3[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрат (III) калия

Комплексные катионы с лигандами — атомами водорода (*ониевые катионы*) имеют следующие названия:

H_2F^+ — фтороний	NH_4^+ — аммоний
H_3O^+ — оксоний	PH_4^+ — фосфоний
H_3S^- — сульфоний	AsH_4^+ — арсоний

Распространенные оксокислоты. Для этих кислот вместо систематических названий чаще используют традиционные названия, требующие запоминания состава, но более простые. Они строятся из группового слова «кислота» и прилагательного, в котором для указания степени окисления кислотообразующего элемента используют следующие суффиксы:

а) **-н-**, **-ов-**, **-ев-** для высшей или любой единственной степени окисления, например:

$HCl^{VII}O_4$ — хлорная кислота	$H_3P^VO_4$ — ортофосфорная кислота
$H_2S^{VI}O_4$ — серная кислота	$H_4P_2^VO_7$ — дифосфорная кислота
$H_2S_2^{VI}O_7$ — дисерная кислота	$H_2C^{IV}O_3$ — угольная кислота
$HMn^{VII}O_4$ — марганцовая кислота	$H_4Si^{IV}O_4$ — ортокремниевая кислота
HN^VO_3 — азотная кислота	

б) **-нoват-** для промежуточной степени окисления (+V), например

$HCl^{V}O_3$ — хлорноватая кислота
$HI^{V}O_3$ — иодноватая кислота

в) **-(ов)ист-** для промежуточных степеней окисления (+III) и (+IV), например

$HCl^{III}O_2$ — хлористая кислота
$H_3As^{III}O_3$ — ортомышьяковистая кислота
$HAs^{III}O_2$ — метамышьяковистая кислота
$HN^{III}O_2$ — азотистая кислота
$H_2Se^{IV}O_3$ — селенистая кислота
$H_2Te^{IV}O_3$ — теллуристая кислота

г) **-новатист-** для низшей положительной степени окисления (+I), например

$HCl^{I}O$ — хлорноватистая кислота
$H_2N_2^{I}O_2$ — азотноватистая кислота

Оксокислоты, в которых атомы кислорода замещены (полностью или частично) на пероксогруппы —O—O— или на атомы S, называются соответственно *пероксокислотами* и *тиокислотами.*

Примеры:

$H_2SO_3(O_2)$ — пероксомоносерная кислота
$H_2S_2O_6(O_2)$ — пероксодисерная кислота
H_2CS_3 — тритиоугольная кислота
$H_2S_2O_3$ — (моно)тиосерная кислота

Распространенные оксосоли. Названия средних оксосолей состоят из названий катионов и традиционных названий анионов (что требует запоминания состава таких анионов). Если элемент в образуемых им оксоанионах проявляет одну степень окисления, то название аниона оканчивается на **-ат.**

Примеры:

$(NH_4)_2C^{IV}O_3$ — карбонат аммония
$Li_3B^{III}O_3$ — ортоборат лития
$LiB^{III}O_2$ — метаборат лития
$K_3P^{V}O_4$ — ортофосфат калия
$NaP^{V}O_3$ — метафосфат натрия
$CaCr^{VI}O_4$ — хромат кальция
$Na_2Cr_2^{VI}O_7$ — дихромат натрия

Если элемент в образуемых им оксоанионах может быть в двух степенях окисления — высшей и низшей, то названия анионов имеют окончания соответственно **-ат** и **-ит:**

$KAl(S^{VI}O_4)_2$ — сульфат алюминия-калия
$K_2S^{IV}O_3$ — сульфит калия
$(NH_4)_3As^{V}O_4$ — арсенат аммония
$Ag_3As^{III}O_3$ — ортоарсенит серебра (I)
$Pb(As^{III}O_2)_2$ — метаарсенит свинца (II)

Названия оксоанионов, образованных элементами, которые могут проявлять три различные степени окисления, имеют суффиксы соответственно для высшей, промежуточной и низшей степеней окисления **-ат, -ит** и **-ит** (с приставкой **гипо-**):

$Fe(N^{V}O_3)_3$ — нитрат железа (III)
$KN^{III}O_2$ — нитрит калия
$Na_2N_2^{I}O_2$ — гипонитрит натрия

В названиях анионов с четырьмя различными степенями окисления элемента применяют соответственно суффиксы **-ат** (с приставкой **пер-**), **-ат**, **-ит** и **-ит** (с приставкой **гипо-**):

$(H_3O)Cl^{VII}O_4$ — перхлорат оксония
$NaCl^{V}O_3$ — хлорат натрия
$Ba(Cl^{III}O_2)_2$ — хлорит бария
$KCl^{I}O$ — гипохлорит калия

Оксоанионы марганца называют аналогично оксоанионам хлора:

$Mn^{VII}O_4^-$ — перманганат-ион
$Mn^{VI}O_4^{2-}$ — манганат-ион

Для кислых солей (гидросолей) традиционные названия строятся с добавлением к названию аниона приставки **гидро-**:

$Ca(HCO_3)_2$ — гидрокарбонат кальция
Na_2HPO_4 — гидроортофосфат натрия
NaH_2PO_4 — дигидроортофосфат натрия
$KHSO_4$ — гидросульфат калия
$Ba(HSO_3)_2$ — гидросульфит бария

Для основных солей (гидроксосолей) традиционные названия типа $(CoOH)_2SO_4$ — гидроксосульфат кобальта(II) применяются редко; гидроксосоли чаще рассматривают как соли и гидроксиды одновременно и называют соответственно:

$Al(SO_4)OH$ — гидроксид-сульфат алюминия
$Cu_2CO_3(OH)_2$ — дигидроксид-карбонат димеди

Частные исключения из правил номенклатуры неорганических веществ проиллюстрированы в соответствующих разделах настоящей книги.

ПРИЛОЖЕНИЕ 6. Номенклатура органических веществ *

Приведены номенклатурные правила для основных классов органических соединений, соответствующие требованиям номенклатуры Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК).

Систематические и тривиальные названия. Систематические названия обладают тем преимуществом, что они построены по строгим правилам и по названиям можно воспроизвести химическое строение вещества.

Пример. Названию 2,6-диаминогексановая кислота соответствует формула этого соединения

$$\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH_2}-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

* Правила в оригинале адаптированные к немецкому языку, заменены на правила русской номенклатуры. Подробнее см. Дж. Бенкс. Названия органических соединений. Пер. с англ./Под ред. В. М. Потапова. М., Химия, 1980, Р. Кан, О. Дермер. Введение в химическую номенклатуру. Пер. с англ./ Под ред. В. М. Потапова и Р. А. Лидина. М., Химия, 1983. — *Прим. ред.*

Недостатком систематических названий является их громоздкость для достаточно сложных по составу соединений (как в примере выше). Этого недостатка лишены тривиальные названия, например название «лизин» для указанного выше вещества. Тривиальные названия не содержат основ никакой систематики и вследствие этого требуют запоминания состава.

Родоначальные соединения. Систематические названия всех органических соединений выводятся по номенклатурным правилам из названий так называемых родоначальных соединений; при этом родоначальные названия (или их корни) дополняются специальными приставками, суффиксами, цифровыми локантами и буквами. Цифровые локанты помещаются в названиях перед приставками и после суффиксов, например 3-метил-2-хлорпропен-1. Приставки (метил- и хлор-) располагаются в названии в алфавитном порядке. Сами родоначальные названия не являются систематическими и требуют запоминания.

Родоначальные названия алканов лежат в основе названий всех алифатических (ациклических) и алициклических соединений. Названия алканов имеют систематический суффикс **-ан;** начиная с пятого члена гомологического ряда, название числа атомов углерода, переданное греческим или латинским числительным, является корнем названия алкана (табл. 48).

Названия циклоалканов начинаются с приставки **цикло-**.

Примеры:

```
    CH2            H2C—CH2             CH2
   /   \            |   |        H2C/     \CH2
H2C-----CH2        H2C—CH2          |       |
                                 H2C\     /CH2
                                       CH2
```

циклопропан **циклобутан** **циклогексан**

Арены (**ароматические** углеводороды) получают названия от следую-

Таблица 48. Название алканов

Формула	Название	Формула	Название
CH_4	Метан	$C_{16}H_{34}$	Гексадекан
C_2H_6	Этан	$C_{17}H_{36}$	Гептадекан
C_3H_8	Пропан	$C_{18}H_{38}$	Октадекан
C_4H_{10}	Бутан	$C_{19}H_{40}$	Нонадекан
C_5H_{12}	Пентан	$C_{20}H_{42}$	Эйкозан
C_6H_{14}	Гексан	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
C_7H_{16}	Гептан	$C_{22}H_{46}$	Докозан
C_8H_{18}	Октан	$C_{23}H_{48}$	Трикозан
C_9H_{20}	Нонан	$C_{29}H_{60}$	Нонакозан
$C_{10}H_{22}$	Декан	$C_{30}H_{62}$	Триаконтан
$C_{11}H_{24}$	Ундекан	$C_{31}H_{64}$	Гентриаконтан
$C_{12}H_{26}$	Додекан	$C_{32}H_{66}$	Дотриаконтан
$C_{13}H_{28}$	Тридекан	$C_{40}H_{82}$	Тетраконтан
$C_{14}H_{30}$	Тетрадекан	$C_{50}H_{102}$	Пентаконтан
$C_{15}H_{32}$	Пентадекан	$C_{100}H_{202}$	Гектан

щих тривиальных родоначальных соединений с одним или несколькими конденсированными циклами:

бензол нафталин антрацен фенантрен

Указанная в формулах нумерация положений заместителей у атомов углерода является обязательной.

Некоторые соединения можно рассматривать как продукты гидрирования ароматических углеводородов. Для обозначения таких углеводородов к названию соответствующего арена добавляется приставка, указывающая число добавленных атомов водорода и природу этих атомов, в данном случае **гидро-**, например для декалина $C_{10}H_{18}$ — декагидронафталин (сам нафталин имеет формулу $C_{10}H_8$).

Для гетероциклических соединений также существуют свои тривиальные родоначальные названия, например пурин, пиримидин, порфин, стеран (циклопентанотетрадекагидрофенантрен), ментан (1-метил-4-изопропилциклогексан), глюкоза (2,3,4,5,6-пентагидроксигексаналь) и многие др.

Ненасыщенные соединения. Ненасыщенность, т. е. наличие кратной связи обозначается суффиксом **-ен** в названии углеводородов с одной двойной связью — алкенов и суффиксом **-ин** в названии углеводородов с одной тройной связью — алкинов (вместо суффикса **-ан** для алканов), например:

$CH_3{-}CH_2{-}CH_3$ пропан

$CH_3{-}CH{=}CH_2$ пропен

$CH_3{-}C{\equiv}CH$ пропин

Для алкенов широко используются традиционные названия с суффиксом **-илен** (пропилен вместо пропен).

Начиная с алкена C_4 необходимо отмечать положение кратной связи, т. е. называют его изомер. При нумерации атомы C, связанные кратной связью, получают меньшие по возможности номера; цифровым локантом в названии является наименьший номер, который ставится после суффикса, например:

$\overset{5}{C}H_3{-}\overset{4}{C}H_2{-}\overset{3}{C}H_2{-}\overset{2}{C}H{=}\overset{1}{C}H_2$ пентен-1

$\overset{5}{C}H_3{-}\overset{4}{C}H_2{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{1}{C}H_3$ пентен-2

В названиях углеводородов, включающих две, три и несколько двойных связей, т. е. для алкадиенов, алкатриенов и т. д., число двойных связей указывают числовой приставкой **ди-**, **три-** и т. д.:

$\overset{4}{C}H_2{=}\overset{3}{C}H{-}\overset{2}{C}H{=}\overset{1}{C}H_2$ бутадиен-1,3

$\overset{4}{C}H_3{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{2}{C}{=}\overset{1}{C}H_2$ бутадиен-1,2

$\overset{6}{C}H_2{=}\overset{5}{C}H{-}\overset{4}{C}H{=}\overset{3}{C}H{-}\overset{2}{C}H{=}\overset{1}{C}H_2$ гексатриен-1,3,5

При наличии двойных и тройной связей вначале указывают двойные связи $C=C$, а затем тройную связь $C\equiv C$:

$$\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}\equiv\overset{1}{C}H \qquad \overset{6}{C}H_2=\overset{5}{C}H-\overset{4}{C}\equiv\overset{3}{C}-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H_2$$

пентен-3-ин-1 гексадиен-1,5-ин-3

Углеводородные остатки. Группировки атомов с неспаренными электронами называют *свободными радикалами*, если они являются участниками реакций, и *углеводородными остатками* (углеводородными группами), когда речь идет о номенклатуре.

Названия остатков предельных неразветвленных углеводородов с одним неспаренным электроном получают суффикс **-ил:**

$-CH_3$ метил	$-C_3H_7$ пропил	$-C_5H_{11}$ пентил
$-C_2H_5$ этил	$-C_4H_9$ бутил	$-C_6H_{13}$ гексил

Для остатка $-C_5H_{11}$ использование тривиального названия «амил» не рекомендуется.

Для простейших разветвленных радикальных цепей применяют следующие названия:

$-CH(CH_3)_2$ изопропил

$-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ *втор*-бутил

$-CH_2-CH(CH_3)_2$ изобутил

$-C(CH_3)_2-CH_3$ *трет*-бутил

$-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$ изопентил

$-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$ *трет*-пентил

Для углеводородных остатков с кратными связями существуют тривиальные и систематические названия, например:

$-CH=CH_2$	винил, этенил
$-CH=CH-CH_3$	пропенил, пропен-1-ил
$-CH_2-CH=CH_2$	аллил, пропен-2-ил
$-C(CH_3)=CH_2$	изопропенил, 1-метилэтенил
$-CH_2-C\equiv CH$	пропаргил, пропин-2-ил

Углеводородные остатки с двумя неспаренными электронами называют с суффиксом **-илен** (если неспаренные электроны принадлежат разным атомам С; исключение — радикал метилен), например:

$-CH_2-$	$-CH_2-CH_2-$	$-CH_2-CH_2-CH_2-$	$-CH_2-\overset{\vert}{C}H-CH_3$
метилен	этилен	триметилен	пропилен

или с суффиксом **-илиден** (если неспаренные электроны принадлежат одному

атому С), например:

$>CH—CH_3$ — этилиден

$>CH—CH_2—CH_3$ — пропилиден

$>C(CH_3)_2$ — изопропилиден

$>C{=}CH_2$ — винилиден

Остаток метана с тремя неспаренными электронами называется так:

$—\overset{|}{\underset{|}{C}}H$ метин, или метилидин

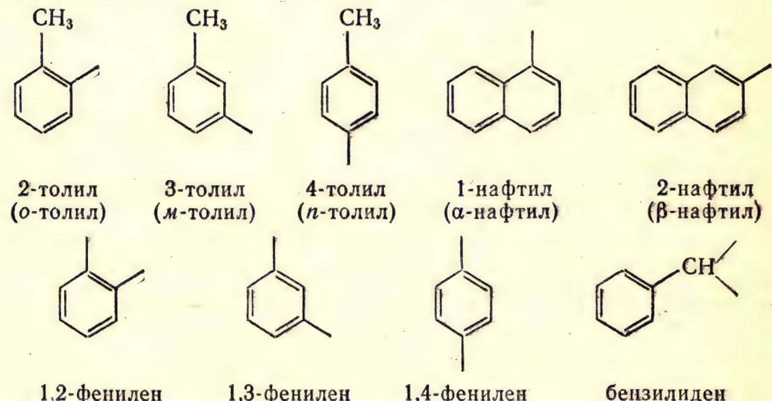
Циклические углеводородные остатки называют аналогично:

$H_2C—CH_2$ (цикл) $>CH—$ — циклопропил

$H_2C—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2$ (цикл) $>CH—$ — циклогексил

Для построения названий радикалов ароматических соединений применяют те же принципы наименования углеводородных остатков за исключением остатков бензола ($—C_6H_5$ фенил) и одного из остатков толуола ($—CH_2—C_6H_5$ бензил).

Примеры:



2-толил (*о*-толил) 3-толил (*м*-толил) 4-толил (*п*-толил) 1-нафтил (α-нафтил) 2-нафтил (β-нафтил)

1,2-фенилен 1,3-фенилен 1,4-фенилен бензилиден

Аналогично строятся названия остатков гетероциклических соединений, например $—C_5H_4N$ пиридил (от C_5H_5N пиридин).

Построение названий замещенных углеводородных остатков очевидно из следующих примеров:

$—CH_2Cl$	хлорметил
$—CHCl_2$	дихлорметил
$—CCl_3$	трихлорметил
$—CHCl—CH_3$	1-хлорэтил
$—CH_2—CH_2Cl$	2-хлорэтил
$—CH_2OH$	гидроксиметил
$—CH_2—COOH$	карбоксиметил

(о названиях функциональных групп см. ниже). Остатки некоторых кислот могут быть названы по тривиальным названиям кислот:

$H—CO—$	формил	$—OC—CO—$	оксалил
$CH_3—CO—$	ацетил	$C_6H_5—CO—$	бензоил

Разветвленно-цепные соединения. В отличие от соединений с неразветвленной цепью, т. е. *нормальных* соединений типа

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3 \quad \textit{н}\text{-пентан (нормальный пентан)}$$

в соединениях с разветвленными цепями необходимо различать основную (более длинную) и боковые (более короткие) цепи. За основу названия соединения с разветвленной цепью берут название родоначального насыщенного углеводорода, соответствующего основной цепи данного соединения, например, основой названия соединения

$$\begin{array}{l} CH_3\diagdown \\ \qquad\quad CH—CH—CH_2—CH_3 \\ CH_3\diagup \qquad\ | \\ \qquad\qquad\ CH_2—CH—CH_2—CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad\ | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \end{array}$$

будет гептан (насыщенный углеводород с семизвенной цепью), что более очевидно из следующей записи:

$$\begin{array}{ccccccccccccc} & & & & CH_3 & & & & & & & & \\ & & & & | & & & & & & & & \\ & & CH_3 & & CH_2 & & & & CH_3 & & & & \\ & & | & & | & & & & | & & & & \\ CH_3 & — & CH & — & CH & — & CH_2 & — & CH & — & CH_2 & — & CH_3 \\ 1 & & 2 & & 3 & & 4 & & 5 & & 6 & & 7 \end{array}$$

Проведя нумерацию основной цепи, составляют название этого углеводорода: 2,5-диметил-3-этилгептан.

При указании заместителей следует исходить из алфавитного порядка (метилэтил, а не наоборот).

Примеры названий разветвленно-цепных углеводородов:

$$CH_3—CH_2—CH(CH_3)—CH(CH_3)—CH_3 \quad \text{2,3-диметилпентан}$$

$$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—C(CH_3)_2—CH_3 \quad \text{2,2,4-триметилпентан}$$

$$\begin{array}{l} C_2H_5\diagdown \quad \diagup(CH_2)_4—CH_3 \\ \qquad\quad C \\ CH_3\diagup \quad \diagdown CH_2—CH(CH_3)_2 \end{array} \quad \text{2,4-диметил-4-этилнонан}$$

Для построения названий разветвленно-цепных ненасыщенных углеводородов за основную цепь выбирают ту, которая наиболее длинная и содержит наибольшее число кратных связей.

Примеры:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_3—(CH_2)_3—C—(CH_2)_2—CH_3 \end{array} \quad \text{2-пропилгексен-1}$$

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_3—(CH_2)_4—C—CH{=}CH—CH_3 \end{array} \quad \text{2-пентилпентадиен-1,3}$$

Для галогензамещенных углеводородов (и вообще для соединений с функциональными группами) за основную цепь выбирают ту, которая наиболее длинная и содержит большее число функций:

$$CH_3—(CH_2)_3—\underset{|}{\overset{CH_2Cl}{\overset{|}{C}H}}—(CH_2)_2—CH_3$$ 2-пропил-1-хлоргексан

$$CH_3—(CH_2)_3—\overset{CH_2Cl}{\overset{|}{C}H}—CH_2—\overset{Cl}{\overset{|}{C}H}—CH_3$$ 2-бутил-1,3-дихлорпентан

$$CH_3—\overset{CH_2Cl}{\overset{|}{C}H}—(CH_2)_2—\overset{CH_2Cl}{\overset{|}{C}H}—CH_2—\overset{Cl}{\overset{|}{C}H}—CH_3$$ 2-метил-1,7-дихлор-5-хлорметилоктан

Циклические соединения. Систематические названия циклических соединений с одной боковой цепью строятся по заместительной номенклатуре (ациклический заместитель + незамещенный цикл или, равным образом, циклический заместитель + незамещенное ациклическое соединение), однако часто используются привычные тривиальные названия.

Примеры систематических названий циклических соединений с одной боковой цепью:

$C_6H_5—CH_3$ метилбензол (толуол)

$C_6H_5—C_2H_5$ этилбензол

$C_6H_5—CH(CH_3)_2$ изопропилбензол (кумол)

$C_6H_5—CH{=}CH_2$ винилбензол, или фенилэтен (стирол)

$(C_6H_5)_3C—H$ трифенилметан (тритан)

При наличии нескольких боковых цепей пользуются цифровыми локантами или приставками, обозначающими положение:

1,2- или *о*- (орто)
1,3- или *м*- (мета)
1,4- или *п*- (пара)
1,2,3- или *виц*- (вицинальный)
1,3,5- или *симм*- (симметричный)
1,2,4,- или *асим*- (асимметричный)

Для производных нафталина применяют следующие обозначения:

1- или α- (альфа)
2- или β- (бета)
1,8 или пери- (от греч. около, вокруг)

Нумерацию атомов С в циклах нафталина, антрацена и фенантрена см. выше. Тривиальные названия гетероциклических соединений приведены в основном тексте (см. 39.1).

Правила ИЮПАК для нумерации атомов С в соединениях с боковыми цепями значительно упростили эту процедуру по сравнению с применявшимися ранее правилами Женевской номенклатуры. После нумерации основной цепи нумеруют боковые цепи, причем номером 1 отмечают те атомы С боковых цепей, которые находятся ближе к основной цепи.

Примеры:

```
1   2   3   4   5   6   7   8   9
C — C — C — C — C — C — C — C — C
        |       |
       1C       C1
        |       |
       2C       C2
                |
                C3
```

```
        6
        C   1   1   2
     5C/ \C — C — C
      |    |
     4C\ /C — C — C — C
        C  2   1   2   3
        3
```

Название углеводородной боковой цепи, т. е. название углеводородного остатка, строится с суффиксом **-ил** (обратите также внимание на правильную расстановку цифровых локантов):

```
CH3—CH2—CH2—CH2—CH—CH2—CH2—CH2—CH3
                |
                CH—CH3
                |
                CH2
                |
                CH3
```

5-(1-метилпропил)нонан

```
CH3—CH2—CH2—CH2—CH—CH2—CH2—CH2—CH3
                |
                CH2
                |
                CH—CH3
                |
                CH3
```

5-(2-метилпропил)нонан

В названиях бициклических соединений приставкой **бицикло-** указывается число циклов, затем в квадратных скобках через точки — числа атомов углерода в каждом мостике, соединяющем оба узловых атома С, и, наконец, название алкана, содержащего общее число атомов С всей бициклической системы.

Примеры:

```
        CH
      /  |  \
  H2C    |    CH2
   |    CH2    |
  H2C    |    CH2
      \  |  /
        CH
```

бицикло[2.2 1]гептан

```
        CH2    CH2—CH2
      /    \  /        \
     /      CH          \
  H2C       |            CH2
     \      CH          /
      \    /  \        /
        CH2    CH2—CH2
```

бицикло[5.3.0] декан

Соединения с функциональными группами. В номенклатуре органических соединений понятие «функция» включает любой заместитель атома Н в углеводороде. Названия функциональных групп могут находиться как в приставке, так и в суффиксе (табл. 49).

Число одинаковых групп обозначается числовыми приставками:

1 — моно	5 — пента	9 — нона
2 — ди	6 — гекса	10 — дека
3 — три	7 — гепта	11 — ундека
4 — тетра	8 — окта	12 — додека

Использование приставки «моно» необязательно. Число одинаковых групп, в названии которых уже есть числовая приставка, указывают умножающими приставками: 2 — бис, 3 — трис, 4 — тетракис и т. д., например

Cl, Cl, CH_2, Cl, Cl

бис(3,5-дихлорфенил)метан

Порядок указания функциональных групп в названии вещества (учет старшинства функций) до конца не разработан. В справочнике Бейльштейна соблюдается следующий порядок следования суффиксов:

-ол, -аль, -он, -овая кислота, -сульфоновая кислота

(этот же порядок установлен в данной книге). Приставки в соответствии с правилами ИЮПАК указываются в алфавитном порядке.

Ниже приведены примеры систематических названий органических соединений распространенных классов (в скобках даны тривиальные названия, также применяемые в номенклатуре).

Галогенпроизводные:

CCl_4	тетрахлорметан
$CF_3—CHBrCl$	2-бром-1,1,1-трифтор-2-хлорэтан
$CH_2═CHCl$	(моно)хлорэтен(винилхлорид)
NO_2, Br, Br	3,5-дибром-1-нитробензол

Спирты и фенолы:

$CH_3—CH_2—CH_2OH$	пропанол-1 (пропиловый спирт)
$CH_3—CH(OH)—CH_3$	пропанол-2 (изопропиловый спирт)
$CH_2(OH)—CH(OH)—CH_2OH$	пропантриол-1,2,3 (глицерин)
$CH_3—CH(OH)—COOH$	2-гидроксипропановая кислота (молочная кислота)
$C_6H_5—CH_2OH$	фенилметанол (бензиловый спирт)

Таблица 49. Названия функциональных групп

Функциональная группа	Суффикс	Приставка
—F	—	фтор-
—Cl	—	хлор-
—Br	—	бром-
—I	—	иод-
—OH	-ол	гидрокси- [1]
—OR	—	алкокси- [2] (алкилокси-)
$-C(O)C-$ (эпоксидный цикл)	-эпоксид	эпокси-
—CHO	-аль [3]	формил-
$>C=O$	-он	оксо-
—COOH	-овая кислота [3]	карбокси-
—SH	-тиол	меркапто-
$-SO_2OH$	-сульфоновая кислота (-сульфокислота)	сульфо-
—S(O)OH	-сульфиновая кислота	сульфино-
$-NO_2$	—	нитро-
—NO	—	нитрозо-
$-NH_2$	-амин	амино-
—NHR	-амин	алкиламино-
$-NR_2$	-амин	диалкиламино-
$>NH$	-имин	имино-
—CN	-нитрил [3]	циано-
—NCO	-изоцианат	изоцианато-

[1] Ранее использовали приставку окси-.

[2] Примеры: $-OCH_3$ метокси-, $-OC_2H_5$ этокси, $-OC_6H_5$ фенокси-, $-OC_6H_{13}$-гексилокси- и т. д.

[3] Варианты: —CHO карбональ, или карбальдегид, —COOH карбоновая кислота, —CN карбонитрил (но тогда атом углерода этих групп не учитывается при определении названия родоначального соединения).

$C_6H_4(OH)_2$ (структурная формула: бензольное кольцо с группами OH в положениях 1 и 3)

1,3-дигидроксибензол (резорцин)

Простые эфиры:

$CH_3—O—CH_3$ метоксиметан, или диметиловый эфир

$CH_3—O—C_2H_5$ метоксиэтан, или метилэтиловый эфир

$C_6H_5—O—CH_3$ метоксибензол, или метилфениловый эфир

Альдегиды:

$H—CHO$	$CH_3—CHO$	$C_6H_5—CHO$
метаналь (формальдегид)	этаналь (ацетальдегид)	бензолкарбональ (бензальдегид)

Кетоны:

$CH_3—CO—CH_3$	$C_6H_5—CO—C_2H_5$	$CH_3—CO—CH{=}CH_2$
пропанон-2, или диметилкетон (ацетон)	1-фенилпропанон-1, или фенилэтилкетон (пропиофенон)	бутен-1-он-3, или винилметилкетон

$CH_3—CH_2—CO—CH_2—COOH$

3-оксопентановая кислота

Карбоновые кислоты:

$CH_3—COOH$ этановая кислота или метанкарбоновая кислота (уксусная кислота)

$CH_2(COOH)_2$ пропандиовая кислота, или метандикарбоновая кислота (малоновая кислота)

$CH_2—COOH$ | $CH_2—COOH$ бутандиовая кислота, или этан-1,2-карбоновая кислота (янтарная кислота)

$C_6H_5—COOH$ бензолкарбоновая кислота (бензойная кислота)

$C_6H_4(COOH)_2$ (COOH в положениях 1 и 4) бензол-1,4-дикарбоновая кислота (терефталевая кислота)

В названиях замещенных карбоновых кислот используются приставки, характеризующие другие функциональные группы (гидрокси-, оксо- и т. д.) с указанием их положения цифрами-локантами, а в некоторых случаях положение заместителя обозначается греческими буквами — α для

положения 2, β для положения 3 и ω для положения у концевого атома С (только для второй группы СООН):

$CH_3—CH(NH_2)—COOH$	2-аминопропановая кислота, или α-аминопропановая кислота
$CH_2(NH_2)—CH_2—COOH$	3-аминопропановая кислота, или β-аминопропановая кислота
$HOOC—(CH_2)_n—COOH$	α, ω-дикарбоновая кислота
$CH_2—COOH$ | $CH(OH)—COOH$ | $CH_2—COOH$	2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота (лимонная кислота)
$CO—CH_2—COOH$ | $CH_2—CO—CH_3$	3,5-диоксогексановая кислота

В названия анионов карбоновых кислот вводится суффикс -оат (присоединяется к систематическому названию кислоты) или суффикс -ат (присоединяется к тривиальному названию кислоты); в совокупности названия анионов и катионов образуют названия **органических солей:**

$Na(CH_3COO)$	этаноат натрия (ацетат натрия)
$Ca(C_{17}H_{35}—COO)_2$	октадеканоат кальция (стеарат кальция)

Сложные эфиры:

$CH_3—CO—OC_4H_9$	бутилэтаноат (бутилацетат, или уксуснобутиловый эфир)
$SO_2(OCH_3)_2$	диметилсульфат
$SO_2(OH)(OCH_3)$	(моно)метилсульфат (метилгидросульфат)]
$C_6H_4(COONa)(CO—OCH_3)$ (бензольное кольцо с заместителями COONa и CO—OCH₃ в орто-положении)	метилфталат натрия
$C_{12}H_{25}—O—SO_2ONa$	додецилсульфат натрия

Сульфоновые кислоты и их соли:

$CH_3—SO_2OH$	метансульфоновая кислота, или метансульфокислота
$CH_3—SO_2ONa$	метансульфонат натрия

Амины:

CH_3NH_2	метиламин
$(CH_3)_2NH$	диметиламин
$(CH_3)_3N$	триметиламин
$CH_3NHC_2H_5$	метилэтиламин
$H_2N—(CH_2)_6—NH_2$	гександиамин-1,6, или 1,6-диаминогексан (гексаметилендиамин)

$C_6H_5NHCH_3$	**(моно)метиламинобензол, или *N*-метиланилин**
$C_6H_5N(CH_3)_2$	**диметиламинобензол, или *N,N*-диметиланилин**

Нитрилы:

$CH_3—CN$	**этаннитрил, или метанкарбонитрил (ацетонитрил)**
$CH_2{=}CH—CN$	**пропеннитрил, или этенкарбонитрил (акрилонитрил)**
$C_6H_5—CN$	**бензолкарбонитрил (бензонитрил)**

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Справочное издание

ХИМИЯ

Редактор
Л. Н. Николаева

Художественный редактор
Н. В. Носов

Технический редактор
В. М. Скитина

Корректоры:
М. А. Ивлиева, М. В. Черниховская

ИБ № 2249

Сдано в набор 10.10.88. Подписано в печать 24.05.89. Формат бумаги $60 \times 90^1/_{16}$. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Печ. высокая. Усл. печ. л. 40,5. Усл. кр.-отт. 40,5. Уч.-изд. л. 48,11. Тираж 60 000 экз. Заказ 1217/850. Цена 3 р. 60 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», 107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2.

Отпечатано в типографии № 6 ордена Трудового Красного Знамени издательства «Машиностроение» при Государственном комитете СССР по печати. 193144, г. Ленинград, ул. Моисеенко, 10, с матриц Ленинградской типографии № 2 головного предприятия ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕ

Периоды	Группы э								
	IA	IIA	IIIБ	IVБ	VБ	VIБ	VIIБ	VIII	
1	1 H								
2	3 Li	4 Be							
3	11 Na	12 Mg							
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 Y	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 C
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 R
6	55 Cs	56 Ba	57 La–Lu 71 *	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac–(Lr) 103 **	104 Ku	105 Ns	106 –	107 –	108 –	109

*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 S
**	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 P

МЕНДЕЛЕЕВА ДЛИННОПЕРИОДНАЯ ФОРМА

пы элементов

VIII Б		I Б	II Б	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
								(H)	2 He
				5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
				13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
109 –									

62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 (No)	103 (Lr)

